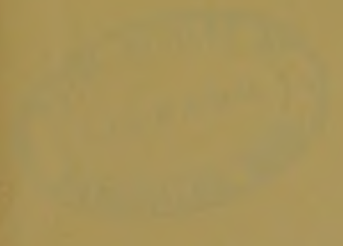
Thoms - Gilg

Nahrungsmittelchemie

Verlag von S. Hirzel
Leipzig



Einführung

in die praktische

Nahrungsmittelchemie.

Bearbeitet von

Dr. Hermann Thoms,

Professor und Privatdozent für pharmaceutische, toxikologische und Nahrungsmittel-Chemie und Leiter des Pharm.-Chemischen Laboratoriums an der Universität Berlin.

Mit einem Anhange

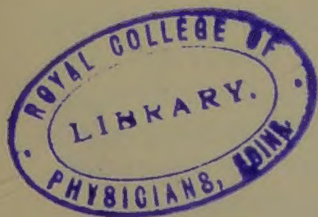
Botanisch-Mikroskopischer Teil

bearbeitet von

Dr. Ernst Gilg,

Privatdozent für Botanik an der Universität und Assistent am Königl. Botanischen Museum zu Berlin.

Mit 115 Abbildungen.



Leipzig

Verlag von S. Hirzel

1899.

Vorrede.

In den Laboratorien, wo Nahrungsmittelchemiker ausgebildet werden, pflegt man diesen schon beim Beginn ihrer Thätigkeit irgend ein Nahrungs- oder Genussmittel mit der Aufforderung zu übergeben, es zu untersuchen, und verweist dabei auf die in den betreffenden Lehrbüchern enthaltenen Anleitungen.

Bei dem Unterricht der Praktikanten des Pharmaceutisch-Chemischen Laboratoriums der Universität Berlin in der Nahrungsmittelchemie habe ich nun wiederholt die Beobachtung gemacht, dass die Benutzung der vorhandenen Lehrbücher dem Anfänger Schwierigkeiten bereitet. Diese Thatsache ist darauf zurückzuführen, dass bei der grossen Ausdehnung von speziellen Untersuchungsmethoden, über welche heute bereits die Nahrungsmittelchemie verfügt, es an systematischen Anleitungen fehlt, sich mit ihnen bekannt zu machen.

Meiner Ansicht nach sollte der junge Nahrungsmittelchemiker gleich dem Anfänger der allgemeinen chemischen Analyse systematisch in das von ihm gewählte Gebiet der angewandten Chemie eingeführt werden und erst, nachdem er die hier in Betracht kommenden Methoden in ihrer Anwendbarkeit auf die verschiedenen Nahrungs- und Genussmittel kennen gelernt hat, die gründliche Untersuchung dieser in die Hand nehmen.

Bei der Abfassung der vorliegenden Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie sind die vorstehenden Grundsätze für mich leitend gewesen. Das Buch soll in erster Linie Lehrzwecken dienen und dem Chemiker, der in das Gebiet der Nahrungsmittelchemie einzutreten wünscht, hierzu eine erste Anleitung gewähren. Es will die vorhandenen guten und ausführlichen Lehrbücher der Nahrungsmittelchemie nicht überflüssig machen, sondern die erfolgreiche Benutzung derselben vorbereiten.

Für den angehenden Nahrungsmittelchemiker erscheint mir die Forderung berechtigt, dass derselbe sich zuvor mit der allgemeinen qualitativen und quantitativen chemischen Analyse auf das beste vertraut gemacht hat. Von dieser Voraussetzung ist auch bei der Abfassung der vorliegenden Einführung ausgegangen.

Der chemische Teil des Buches zerfällt in eine allgemeine und eine besondere Abteilung. In der ersteren sind die bekannten und gebräuchlicheren Methoden der Nahrungsmitteluntersuchung besprochen und an Übungsbeispielen erläutert. Die Ausführung dieser ist so gedacht, dass dem Praktikanten seitens des Lehrers derartige Analysengemische übergeben werden, in welchen die Ermittelung eines bestimmten Bestandteiles (Wasser, Asche, Stickstoffsubstanz, Fett u. s. w.) zu geschehen hat. Die Zusammensetzung solcher Übungsanalysen kann unter Umständen auch von dem Praktikanten, wenn er als Autodidakt mit der Nahrungsmittelchemie sich bekannt machen will, erfolgen, da es ja nur darauf ankommt, die Richtigkeit und Brauchbarkeit einer Methode an einem Nahrungsmittel von bekannter Zusammensetzung zu erproben.

Nachdem der Praktikant Sicherheit in der Ausführung der Methoden sich angeeignet hat, geht er zum besonderen Teil über, um in einem und demselben Nahrungsmittel die verschiedenen Bestandteile nach den ihm nun bekannten Methoden zu ermitteln.

Bei der Auswahl der Methoden wurde naturgemäss besonderer Wert auf diejenigen gelegt, die gesetzlich vorgeschrieben sind, so bei der Wein-, Butter-, Speisefett-, Käse-Untersuchung. Die auf Anregung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufene Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker hat Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln festgestellt, denen in dem vorliegenden Buch gleichfalls Rechnung getragen wurde, wenngleich über die Zweckmässigkeit und Brauchbarkeit verschiedener dieser Methoden noch nicht das letzte Wort gesprochen ist. Überhaupt befindet sich die Nahrungsmittelchemie noch in voller Entwickelung, und ihre Methodik bedarf auf manchen Gebieten noch der Klärung und Vertiefung.

Was die Heranziehung von Hilfswissenschaften der Nahrungsmittelchemie betrifft, so wurde, um den Umfang des Buches nicht unnötig zu vergrössern, von einer Aufzählung der die Nahrungsmittelchemie betreffenden Gesetze und Verordnungen abgesehen. Auch fand die für einige Zweige der Nahrungs-

mitteluntersuchung wichtige Bakteriologie eine Behandlung nicht. Es muss daher auf die über diese Wissensgebiete veröffentlichten besonderen Werke verwiesen werden.

Hingegen wurden die Grundzüge einer botanisch-mikroskopischen Prüfung der Nahrungs- und Genussmittel dem Buche eingefügt. Herr Privatdozent Dr. E. Gilg in Berlin hat sich auf meinen Wunsch freundlichst bereit erklärt, diesen Teil der Nahrungsmitteluntersuchung im Sinne der Anlage des vorliegenden Buches auszuarbeiten.

Auch bei Benutzung dieses Teiles gilt als Voraussetzung, dass der angehende Nahrungsmittelchemiker über die notwendigen Kenntnisse auf allgemein-botanischem und mikroskopischem Gebiete bereits verfügt.

Wenn auch die Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel in erster Linie dem Chemiker zufällt, so ist es doch zweifellos, dass der Chemiker im Besitz mikroskopischer Kenntnisse eine ganz bedeutende Hilfe und Unterstützung hat. Oft wird er viel rascher und sicherer eine Untersuchung zu Ende führen können, wenn er mit Hilfe des Mikroskops Fälschungen ermittelt, als wenn er auf dem oft langwierigen Wege chemischer Abscheidung das Ziel erreichen wollte. Die Vorschriften, betreffend die Prüfung der Nahrungsmittelchemiker vom 22. Februar 1894 verlangen denn auch mit Recht neben dem Besitz chemischer Kenntnisse und Fertigkeiten ein ansehnliches botanisches Wissen und Können. —

Möge das Buch seinen Zweck erfüllen! Es würde von mir dankbar begrüsst werden, wenn Lehrer der praktischen Nahrungsmittelchemie oder andere Benutzer dieses Buches mich auf Verbesserungen desselben aufmerksam machen würden.

Zum Schluss möchte ich der angenehmen Pflicht genügen, dem Herrn Verleger für die gute und bilderreiche Ausstattung des Buches meinen verbindlichen Dank zu sagen. Ein ebensolcher gebührt auch meinem Assistenten, Herrn Dr. Carl Fischer, der mich bei der Erledigung der Korrekturen bestens unterstützt hat.

Berlin, Ostern 1899.

Hermann Thoms.

Richtigstellung einiger Druckfehler.

Seite 32. Zweitletzte Zeile: anstatt Verasuchngsprozess = Veraschungsprozess.

Seite 55. Unter „Fettbestimmung" dritte Zeile: anstatt vorkommende = abscheidbare.

Seite 62. Letzte Zeile: anstatt 0,3—4 g = 0,3—0,4 g.

Seite 93. Dritter Absatz zweite Zeile: anstatt Sequiterpen = Sesquiterpen.

Seite 95. Unter Zimmtöl erste Zeile Ceylon-Zimmt nicht von, sondern oder Cinnamomum acutum, weiterhin nicht Cinnamomum Cassiae, sondern Cinnamomum Cassia.

Seite 119. Übungsbeispiel 3 a: anstatt 2,0—5,0 = 1,0—2,0 g Weinstein.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorrede III

Chemischer Teil.

Einleitung 1

A. Allgemeiner Teil.

I. Physikalische Methoden 6
II. Wasserbestimmung 28
III. Aschenbestimmung 32
IV. Bestimmung von Stickstoffsubstanz 47
V. Fettbestimmung 55
VI. Bestimmung der Jodzahl der Fette 61
VII. Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl 65
VIII. Bestimmung der Acetylzahl bei Fetten 68
IX. Extraktbestimmungen 70
X. Bestimmung von Alkoholen 74
XI. Nachweis und Bestimmung ätherischer Öle und anderer Riechstoffe 92
XII. Nachweis und Bestimmung organischer Säuren und ihrer Verbindungen 100
XIII. Bestimmung von Kohlenhydraten 120
XIV. Nachweis und Bestimmung von Metallgiften 152
XV. Alkaloidbestimmungen 167
XVI. Blausäurebestimmung 178
XVII. Nachweis fremder Farbstoffe 179
XVIII. Gerbstoffbestimmung 186
XIX. Nachweis von Konservierungsmitteln 189

B. Besonderer Teil.

I. Milch 194
II. Milchpräparate (Kondensierte Milch, Rahm, Butter u. Margarine, Käse) 212
III. Schweinefett 232
IV. Speisefette und Öle 237

Seite
V. Fleisch, Fleischextrakt, Wurstwaren 242
VI. Brot 252
VII. Zuckerhaltige Substanzen (Zuckerarten, Fruchtsäfte, Honig) . 254
VIII. Alkoholische Getränke (Bier, Wein, Branntweine) 259
IX. Trinkwasser 282

C. Tabellen 288

Botanisch-mikroskopischer Teil 317
I. Einleitung 319
II. Mikroskop 320
III. Untersuchungsmethoden 321
IV. Ausführung 329
A. Untersuchung der wichtigsten Mehlsorten 329
B. Kaffee 353
Die wichtigsten Kaffeesurrogate 356
C. Thee 364
D. Kakao 367
E. Tabak 370
F. Pfeffer 372
G. Paprika 380
H. Senf 383
I. Gewürznelken 386
K. Piment 387
L. Zimmt 389
M. Safran 393
N. Vanille 396
O. Ingwer 397
P. Muskatnuss und Macis 398
Q. Speisepilze und giftige Schwämme 399
Register 405

CHEMISCHER TEIL.

VON

H. THOMS.

Einleitung.

Die Nahrungsmittelchemie im weiteren Sinne beschäftigt sich mit der auf chemischem, physikalischem oder botanisch-mikroskopischem Wege bewirkten Feststellung der Zusammensetzung, des Wertes, der Unverfälschtheit und der Unverdorbenheit der Nahrungsmittel, d. h. der dem menschlichen oder tierischen Organismus in fester oder flüssiger Form zugeführten Nährstoffe.

Die Nährstoffe sind dazu bestimmt, den durch stetigen Zerfall von Körpersubstanz entstehenden Verlust des Organismus zu ersetzen. Als Nährstoffe dienen organisch-chemische Körper, die durch Oxydationsvorgänge im Organismus in mannigfacher Weise und meist zu einfacheren Verbindungen zerlegt werden. Durch die Oxydation wird Wärme entbunden und die für das Wohlbefinden der Warmblüter erforderliche Temperaturerhöhung erzielt. Ein Teil der Umwandlungsprodukte wird aus dem Organismus wieder abgeschieden, und zwar mit dem Harn und in Form fester Exkremente, der Faeces. Diese enthalten auch die nicht ausnutzbaren Bestandteile der Nährstoffe. Die aus kohlenstoffhaltigen Körpern als letztes Oxydationsprodukt sich bildende Kohlensäure wird durch Ausatmen entfernt.

Als Nährstoffe kommen stickstoffhaltige und stickstofffreie organische Körper in Betracht. Zu ersteren gehören die Eiweissstoffe, zu letzteren die Kohlenhydrate und die Fette. In gewissem Sinne müssen zu den Nährstoffen sodann noch das Wasser und Mineralstoffe gerechnet werden.

Die Nahrungsmittel können einen oder mehrere der genannten Nährstoffe enthalten. Da keiner der Nährstoffe für sich allein geeignet ist, den menschlichen oder tierischen Organismus lebensfähig zu erhalten, so trägt man dafür Sorge, dass die den Organismen

gereichten Nahrungsmittel die verschiedenen Nährstoffe vereinigen. Nur wenige Nahrungsmittel giebt es, bei welchen das in erwünschter Weise der Fall ist. Ein Nahrungsmittel, in welchem alle wichtigen Nährstoffe in für die Ernährung entsprechendem Verhältnis vorhanden sind, ist die Milch. Sie enthält in wässeriger Lösung, bez. Aufschwemmung, Eiweissstoffe (Caseïn, Albumin), Kohlenhydrate (Milchzucker), Fett (Butterfett) und Salze. Mit der Milch kann daher der Mensch in den ersten Monaten seines Lebens auch ausschliesslich ernährt werden. Im späteren Lebensalter verlangt der menschliche Organismus nach einer Abwechselung der Nahrungsmittel. Man vereinigt daher verschiedene Nahrungsmittel, in welchen die Nährstoffe Eiweiss, Fett, Kohlenhydrate, Mineralstoffe enthalten sind, zu einem Gemisch, welches den Namen Nahrung führt.

Ausser den eigentlichen Nahrungsmitteln gebraucht der Mensch noch andere Stoffe, welche dazu dienen, die Nahrung schmackhaft zu machen. Das sind die Gewürze, welche die Kunst des Kochs, den Speisen durch Kochen, Rösten, Braten u. s. w. eine anregend wirkende Form zu geben, vorteilhaft unterstützen. Die Gewürze bilden dann den Übergang zu einer Gruppe von Stoffen, bei deren Genuss nicht vorwiegend die Frage der Ernährung berücksichtigt wird, sondern welche eine anregende, Verdauung befördernde, oft aber auch Verdauung hemmende Wirkung äussern. Das sind die Genussmittel, zu welchen die alkoholischen Getränke (Bier, Wein, Liqueure), ferner einige alkaloidhaltige Stoffe (Kaffee, Thee, Schokolade, Tabak) gerechnet werden.

Wie aus den auf den Seiten 3 und 4 mitgeteilten Tabellen König's hervorgeht, sind in den animalischen Nahrungsmitteln vorwiegend Wasser, Eiweiss, Fett und Salze enthalten, in den vegetabilischen Nahrungsmitteln Stärkemehl, Zucker, Gummi, Dextrin, Cellulose.

In den Tabellen sind das Verhältnis der stickstoffhaltigen zu den stickstofffreien Nährstoffen, ferner die Nährwerteinheiten, sowie die Preisverhältnisse der Nahrungsmittel berücksichtigt worden. Die Nährwerteinheiten wurden dadurch ermittelt, dass auf ein Kilo berechnet die Stickstoffsubstanz mit 5, das Fett mit 3, die stickstofffreien Extraktstoffe mit 1 multipliziert und die so erhaltenen Produkte addiert wurden.

Zusammensetzung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel.

(Nach König.)

A. Fleischsorten, Milch, Fette.

	Wasser Proz.	Stickstoff-substanz Proz.	Fett Proz.	Stickstofffreie Extraktstoffe Proz.	Asche Proz.	Nährstoffverhältnis N haltig: N frei wie 1:	1 kg enthält Nährwerteinheiten	1 kg kostet Pf.	Für 1 Mark erhält man Nährwerteinheiten
Austern	89,69	4,95	0,37	2,62	2,37	0,7	285	2000	14
Blutwurst	56,92	10,87	10,17	20,32	1,72	3,6	1052	160	657
Butter	14,49	0,71	83,27	9,58	0,95	205,9	2539	230	1104
Buttermilch	90,27	4,06	0,93	4,07	0,67	1,4	272	—	—
Cervelatwurst	37,37	17,65	39,76	—	5,44	3,9	2075	370	561
Flussaal	57,42	12,83	28,37	0,53	0,85	3,9	1498	—	—
Hammel, Fleisch halbfett	75,99	17,11	5,77	—	1,33	1,6	1029	144	714
Hase	74,16	23,34	1,13	0,19	1,18	0,1	1203	240	501
Haushuhn, Fleisch mager	76,22	19,71	1,42	1,27	1,37	0,2	1041	—	—
Hering, frisch	80,71	10,11	7,11	—	2,07	1,2	719	—	—
— eingesalzen	46,23	18,90	16,89	1,57	16,41	1,6	1467	105	1400
Hühnereier	73,67	12,55	12,11	0,55	1,12	1,7	996	160	586
Hühnereigelb	50,82	16,24	31,75	0,12	1,09	3,4	1766	—	—
Hühnereiweiss	85,75	12,67	0,25	0,74	0,59	0,6	648	—	—
Käse, Fett-	39,09	25,09	29,05	2,22	4,55	2,1	2148	190	1131
— Mager-	43,87	34,99	11,37	5,40	4,37	0,7	2145	105	2042
— Rahm-	38,01	16,28	41,22	1,90	2,59	45,5	2070	300	690
Kalb, Fleisch fett	72,31	18,88	7,41	0,07	1,33	0,7	1167	160	729
— Fleisch mager	78,84	19,84	0,82	—	0,50	0,1	1017	165	616
Karpfen	76,97	20,61	1,09	—	1,33	0,1	1036	—	—
Kuh, Fleisch mager	75,35	20,54	1,78	0,01	1,32	0,2	1081	162	667
Kuhmilch	87,42	3,41	3,65	4,81	0,71	3,4	328	16	2050
Lachs	74,36	15,01	6,42	2,85	1,36	0,9	972	400	243
Leberwurst	47,80	12,89	25,10	12,00	2,21	4,4	1518	130	1168
Ochse, Fleisch fett	55,42	17,19	26,38	—	1,08	2,6	1651	168	983
— Fleisch mager	76,71	20,78	1,50	—	1,18	0,1	1084	175	619
— Fleisch mittelfett	72,25	20,91	5,18	0,48	1,17	0,5	1206	163	740
Rahm	65,51	3,61	26,75	3,52	0,61	13,9	1018	—	—
Schellfisch	80,97	17,09	0,34	—	1,64	0,0	865	75	1153
Schwein, Fleisch fett	47,40	14,54	37,34	—	0,72	4,5	1847	154	1200
— Fleisch mager	72,57	20,25	6,81	—	1,10	0,6	1217	138	882

B. Obst, Mehlsorten, Gebäck, Gemüse.

	Wasser Proz.	Stickstoffsubstanz Proz.	Fett Proz.	Zucker Proz.	Stickstofffreie Extraktstoffe Proz.	Holzfaser Proz.	Asche Proz.	Nährstoffverhältnis N haltig : N frei wie 1:	1 kg enthält Nährwerteinheiten	1 kg kostet Pf.	Für 1 Mark erhält man Nährwerteinheiten
Äpfel	84,79	0,36	—	7,22	4,81	1,51	0,49	38,5	147	—	—
— getrocknet	27,95	1,28	0,82	42,83	16,96	4,99	1,57	42,8	723	101	700
Birnen	83,03	0,36	—	8,26	3,54	4,30	0,31	33,3	138	—	—
— getrocknet	29,41	2,07	0,35	0,84	29,67	6,68	1,67	29,1	620	140	443
Bohnenmehl	10,84	23,61	1.62	—	59,45	1,53	2,95	2,6	1824	65	2805
Buchweizenmehl	14,27	9,28	1,89	1,06	71,40	0,89	1,21	8,2	1245	40	3114
Erbsenmehl	11,42	23,21	2,23	—	59.12	1,45	2,27	2,7	1819	55	3306
Gerstenmehl	14,83	10,89	1,48	3,11	68,63	0,47	0,59	6,8	1306	50	2612
Graupen	12,82	7,25	1,15	—	76,19	1,30	1,23	10,8	1159	45	2575
Gurke	95,60	1,02	0,09	0,95	1,33	0,62	0,39	2,4	77		
Hafermehl (Grütze)	10,07	14,66	5,91	2,86	62,47	2,39	2,24	5,1	1558	55	2832
Kartoffeln	75,48	1,95	0,15	—	20,72	0,75	0,95	11,1	311	65	4788
Kartoffelmehl	17,18	1,03	—	—	80,83	—	0,96	78,5	860	—	—
Knoblauch	64,66	6,76	0,06	—	26,31	0,77	1,44	9,3	603	—	—
Kommissbrot (preuss.)	36,71	7,47	0,45	3,05	46,36	1,51	1,46	6,7	881	—	—
Kopfsalat	94,33	1,41	0,31	—	2,19	0,73	1,30	1,9	102	—	—
Linsenmehl	10,48	23,55	1,55	—	59,82	1,97	2,63	2,6	1822	80	2278
Möhren	87,05	1,04	0,21	6,75	2,65	1,40	0,90	9,4	152	—	—
Pumpernickel	43,42	7,59	1,51	3,25	41,87	0,94	1,42	6,3	876	18	4867
Rettich	86,92	1,92	0,11	0,53	6,90	1,55	1,07	4,4	181	30	613
Roggenmehl	13,71	11,52	2,08	3,89	65,77	1,59	1,41	6,1	1335	30	4150
Roggenbrot	42,27	6,11	0,43	2,31	46,93	0,49	1,46	8,2	811	18	2896
Rosenkohl	85,63	4,83	0,46	—	6,22	1,57	1,29	1,5	318	80	397
Rotkraut	90,06	1,83	0,19	1,74	4,12	1,29	0,77	3,1	156	—	—
Sellerie	84,09	1,10	0,39	0,77	11,03	1,40	0,84	8,4	204	—	—
Spargel	93,75	1,79	0,25	0,37	2,62	1,04	0,54	1,7	123	150	82
Stärkemehl	15,09	1,21	—	—	83,31	—	0,39	68,8	894	80	1117
Weisskraut	89,97	1,89	0,20	2,29	2,58	1,84	1,23	2,8	149	10	1490
Weizenmehl, feines	13,34	10,18	0,94	2,35	72,40	0,31	0,48	7,5	1285	40	3212
— gröberes	12,65	11,82	1,36	1,86	70,37	0,98	0,96	6,3	1351	32	4232
Weizenbrot, feines	35,59	7,06	0,16	4,02	51,46	0,32	1,09	8,1	922	45	2049
— gröberes	40,45	6,15	0,44	2,08	49,04	0,62	1,22	8,4	1032	30	3440
Zwetschen	81,18	0,78	—	6,15	4,92	5,41	0,01	15,3	158	—	—
— getrocknet	29,30	2,25	0,49	44,41	17,91	1,52	1,37	29,3	608	100	678

C. Gewürze.

	Wasser Proz.	Stickstoffsubstanz Proz.	Flüchtiges Öl Proz.	Fixes Öl Proz.	Stärke Proz.	Sonstige stickstofffreie Extraktstoffe Proz.	Holzfaser Proz.	Asche Proz.
Cayenne-Pfeffer	13,21	13,40	0,87	18,26	31,76		17,17	5,33
Gewürznelken	8,04	5,92	15,80	9,10	Tannin 16,01	29,19	8,45	7,42
Ingwer	12,08	7,12	1,70	3,44	49,72	16,77	4,36	4,81
Kümmel	13,23	19,43	1,74	17,30	2,14	18,20	22,41	5,55
Muskatblüte	9,65	5,30	6,66	24,63	2,15	42,66	6,31	2,64
Muskatnuss	7,38	5,49	3,05	34,27	Zucker 1,58	35,61	9,92	2,70
Pfeffer, schwarzer. . . .	13,05	11,98	1,36	6,85	32,60	7,39	12,45	4,02
— weisser	13,75	11,12	0,94	7,11	40,31	3,35	6,08	1,61
Zimmt, chinesischer . .	10,40	3,04	2,21	2,27	60,70		18,59	2,79
— Ceylon-	8,94	3,66	1,65	2,00	48,62		31.39	3,74

D. Biere.

	Wasser Proz.	Alkohol Proz.	Extrakt Proz.	Stickstoffsubstanz Proz.	Zucker Proz.	Säure (Milchsäure) Proz.	Asche Proz.	Phosphorsäure Proz.
Schank- oder Winterbier	91,05	3,46	5,49	0,81	0,95	0,156	0,212	0,055
Lagerbier	90,27	3,95	5,78	0,44	0,68	0,145	0,234	0,087
Exportbier.	89,21	4,31	6,48	0,41	1,06	0,193	0,266	0,087
Bockbier	88,66	4,74	7,20	0,67	1,25	0,171	0,264	0,091
Weissbier	91,64	2,51	5,85	0,53	—	0,407	0,162	0,036

In dem folgenden Allgemeinen Teil sind die gebräuchlichsten Methoden ausführlich erörtert, welche die Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel, ihre Reinheit, sowie den Nachweis von Verfälschungen, bez. Surrogaten zu ermitteln gestatten.

A. Allgemeiner Teil.

I. Physikalische Methoden.

Physikalische Methoden zur Prüfung und Wertbestimmung von Nahrungs- und Genussmitteln sind vielfach in Gebrauch und unterstützen die hierzu in Anwendung kommenden chemischen Methoden auf das beste. So ist zur Kennzeichnung einer Reihe von Nahrungs- und Genussmitteln die Bestimmung des spezifischen Gewichtes unerlässlich. Des weiteren werden der Aggregatzustand (Zähoder Dünnflüssigkeit flüssiger Substanzen) und die Veränderungen desselben (Feststellung des Schmelzpunktes fester Körper, des Erstarrungs- und Siedepunktes flüssiger Körper) für die Wertbestimmung herangezogen. Bei Fettsubstanzen ist auf die Erhöhung der Temperatur, welche jene beim Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure erfahren, Gewicht gelegt worden. Endlich gehören das Mikroskop, der Polarisationsapparat, das Spektroskop und die Centrifuge zu den unentbehrlichen Ausrüstungsgegenständen des Laboratoriums des Nahrungsmittelchemikers. Bei der Untersuchung der Fette, insbesondere der Butter, wird von dem Refraktometer, mit welchem man das Lichtbrechungsvermögen von Flüssigkeiten bestimmt, Gebrauch gemacht.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Unter spezifischem Gewicht eines festen oder eines flüssigen Körpers wird das Verhältnis seines absoluten Gewichtes zu dem Gewichte eines gleich grossen Volums Wasser verstanden. Das absolute Gewicht eines Körpers ist sein Gewicht in Luft oder im leeren Raum.

Unter spezifischem Gewicht eines Gases versteht man das Verhältnis seines absoluten Gewichtes zu dem Gewicht eines gleich grossen Volums Luft.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten geschieht entweder mit dem Pyknometer, Aräometer, dem Pykno-Aräometer oder der Mohr'schen Wage. In Abb. 1, 2, 3, 4 sind vier verschiedene Formen Pyknometer veranschaulicht. Man ermittelt bei einer bestimmten Temperatur (15 ^{0} C. oder 17,5 ^{0} C.) das Gewicht Wasser (w), welches das Pyknometer aufzunehmen vermag, und nach dem Austrocknen des Gefässes das gleiche Volumgewicht der zu prüfenden Flüssigkeit (f). Durch Division $\frac{f}{w}$ erfährt man das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit.



Abb. 1. Pyknometer.

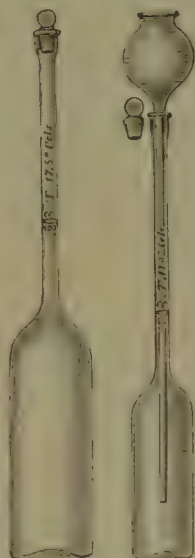


Abb. 2. Pyknometer nach Reischauer mit sehr engem Halse, mit eingeschliffenem Stöpsel und Fülltrichter.

Die Aräometer bestehen aus Hohlcylindern aus Glas, die zur Herstellung einer stabilen Lage unten eine Quecksilberkugel, die zugleich das Quecksilbergefäss für ein Thermometer sein kann, tragen. Der Hohlcylinder endet nach oben in eine dünne, lange, oben geschlossene Glasröhre, die Spindel, die im Innern mit einer Papierskala versehen ist. Das Aräometer taucht um so tiefer in eine Flüssigkeit ein, je niedriger ihr spezifisches Gewicht ist. Diese Thatsache ist dadurch bedingt, dass der Auftrieb (oder der scheinbare Gewichtsverlust) eines in eine Flüssigkeit eintauchenden Körpers gleich dem Gewichte eines gleichgrossen Volums der Flüssigkeit ist (Archimedisches Prinzip). Die Zahl der Skala, bis zu welcher das



Abb. 3. Pyknometer nach Ostwald.

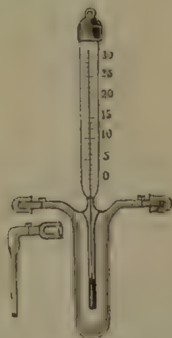


Abb. 4. Pyknometer nach Sprengel mit eingeschmolzenem, in $\frac{1}{5}^0$ C. geteilten Thermometer und Füllröhre.

Aräometer in die Flüssigkeit eintaucht, zeigt das spezifische Gewicht derselben an.

Das Pykno-Aräometer nach Eichhorn (s. Abb. 5) stellt eine Vereinigung des Pyknometers und Aräometers dar. Es befindet sich bei diesem Apparat über der Quecksilberkugel ein zu einer Kugel aufgeblasener und mit einem Tubus versehener Hohlraum. Füllt man den letzteren mit destilliertem Wasser und verschliesst



Abb. 5. Pykno-Aräometer nach Eichhorn.

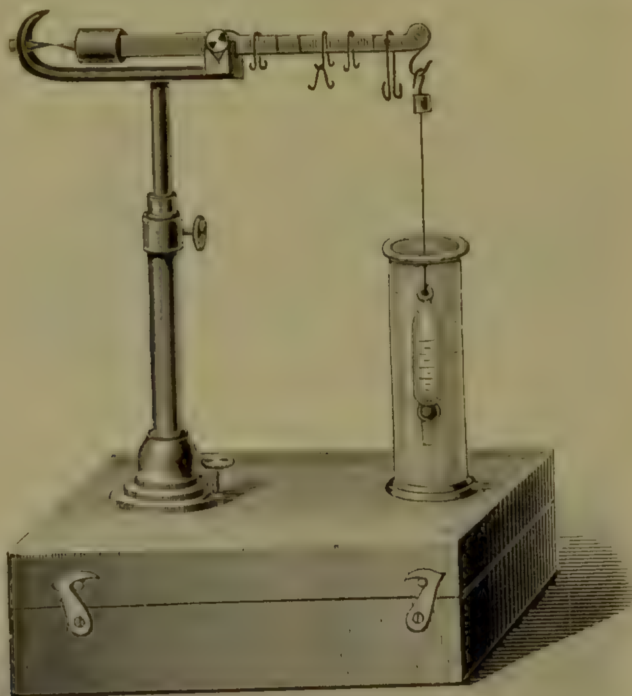


Abb. 6. Einarmige Mohr-Westphal'sche Wage.

den Tubus mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel, so sinkt der Apparat in destilliertem Wasser bis zu der oben oder unten an der Skala befindlichen Marke 1 ein. Füllt man den Hohlraum mit anderen Flüssigkeiten, so wird der Apparat, in destilliertes Wasser eingesenkt, entweder steigen oder sinken, je nachdem das spezifische Gewicht der Flüssigkeit leichter oder schwerer als Wasser ist. Das zu ermittelnde spezifische Gewicht ersieht man durch Ablesen an der Skala.

Die Einrichtung und der Gebrauch der Mohr'schen oder der einarmigen Mohr-Westphal'schen Wage, von welcher Abb. 6 und 7 zwei verschiedene Konstruktionen veranschaulichen, dürfen als bekannt vorausgesetzt werden. In Abb. 6 ist das Thermometer, welches die Temperatur der zu prüfenden Flüssigkeit anzeigt, mit dem Senkkörper verbunden. Bei dem in Abb. 7 wiedergegebenen Apparat wird die Temperatur der Flüssigkeit durch ein seitlich eintauchendes Thermometer von eigenartiger Form gemessen.

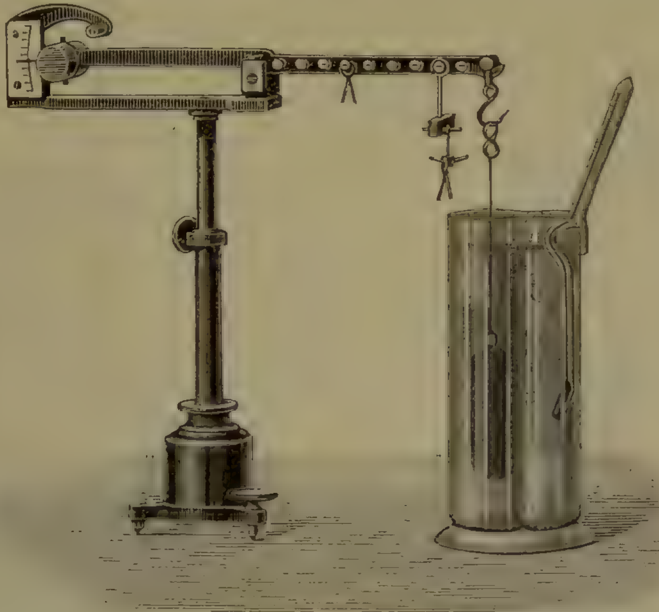


Abb. 7. Einarmige Mohr-Westphal'sche Wage.

Von der Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Körper wird bei der Nahrungsmittelbeurteilung nur in wenigen Fällen Gebrauch gemacht. Es geschieht z. B. bei der Wertabschätzung der Kartoffeln, deren spezifisches Gewicht in direkter Proportion zu dem Stärkemehlgehalt jener steht. Ein technisch anwendbares Verfahren zur annähernden Feststellung des Stärkemehlgehaltes der Kartoffeln wird daher auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes derselben gegründet. Hierzu bedient man sich zweier Apparate, entweder der Kartoffelwage von Reimann (s. Abb. 8) oder des Kartoffelprüfungsapparates von Stohmann (s. Abb. 9).

Mit der Reimann'schen Kartoffelwage (Abb. 8) bestimmt man

zunächst das Gewicht der Kartoffeln in dem Behälter *b*, welcher in der Luft schwebt, hierauf in dem Behälter *a*, welcher in Wasser eintaucht, und dividiert das erstere Gewicht durch das letztere.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit dem Stohmann'schen Kartoffelprüfungsapparat (Abb. 9) verfährt man, wie folgt: Der 3—4 Liter fassende Glascylinder wird genau vertikal gestellt und sodann mit destilliertem Wasser von 15° C. gefüllt, dass die Oberfläche des letzteren mit der Spitze eines in das Gefäss



Abb. 8. Kartoffelwage nach Reimann.



Abb. 9. Kartoffelprüfungsapparat nach Stohmann.

gehängten Zeigers genau zusammenfällt. Man führt dies aus, indem man zunächst eine grössere Menge Wasser in den Behälter giesst, bis der gewünschte Wasserstand nahezu erreicht ist, und nun durch Zutropfen aus einer Bürette die genaue Einstellung bewirkt. Hierauf bestimmt man das absolute Gewicht einer Menge sorgfältig gereinigter und abgetrockneter Kartoffeln, lässt mittels des Hebers annähernd eine solche Menge Wasser aus dem Gefäss fliessen, als dem Gewicht der Kartoffeln entspricht, und bringt die Kartoffeln vorsichtig, ohne dass Wasser hierbei verspritzt, in den

Behälter. Das darin noch befindliche Wasser wird in demselben ansteigen, ohne jedoch die Spitze des Zeigers völlig zu erreichen. Um die Spitze mit der Wasseroberfläche wieder sich berühren zu lassen, muss man daher aus der Bürette noch eine gewisse Menge Wasser zufliessen lassen. Diese Menge Wasser zieht man von der mit dem Heber abgelassenen Wassermenge ab und dividiert mit dieser Zahl, welche dem Gewicht des durch die Kartoffeln verdrängten Wassers entspricht, in das absolute Gewicht der Kartoffeln. Man erfährt hierdurch das spezifische Gewicht derselben.

Angenommen es wären 1050 g Kartoffeln abgewogen und 1 Liter Wasser (= 1000 g) abgelassen worden. Nach dem Einbringen der Kartoffeln in den Behälter hätte man noch 55 ccm Wasser aus der Bürette wieder zufliessen lassen müssen, damit die Flüssigkeitsoberfläche in dem Apparat mit der Spitze des Zeigers sich berührte, so ist das spezifische Gewicht der Kartoffeln:

$$\frac{1050}{1000-55} = \frac{1050}{945} = 1{,}111.$$

Märcker, Behrend und Morgen haben eine Tabelle ausgearbeitet, in welcher die spezifischen Gewichte mit der Trockensubstanz und dem Stärkemehlgehalt der Kartoffeln verglichen sind. Einige Zahlen aus dieser Tabelle mögen dies näher erläutern. Es entspricht:

Spezifisches Gewicht	Trockensubstanz Proz.	Stärkemehl Proz.
1,080	19,7	13,9
1,090	21,8	16,0
1,100	24,0	18,2
1,110	26,1	20,3
1,111	**26,3**	**20,5** (siehe oben!)
1,120	28,3	22,5
1,130	30,4	24,6
1,140	32,5	26,7
1,150	34,7	28,9
1,159	36,6	30,8.

Flüssigkeitsgrad von Flüssigkeiten.

Die Flüssigkeiten besitzen einen verschiedenen Flüssigkeitsgrad. Einige sind zähflüssig, andere dünnflüssig. Das zeigt sich, wenn man eine Flüssigkeit aus einem engen Röhrchen unter gleichen

Fliessbedingungen, d. h. bei gleicher Anfangsdruckhöhe und gleicher Temperatur austreten lässt. Die zähflüssigen Flüssigkeiten werden unter gleichen Bedingungen eine längere Zeit nötig haben, um aus dem sie enthaltenden Gefäss auszufliessen als die dünnflüssigen. Indem man daher die Ausflusszeiten bestimmt, gelangt man zu einem Vergleich der Flüssigkeiten hinsichtlich ihres verschiedenen Flüssigkeitsgrades.

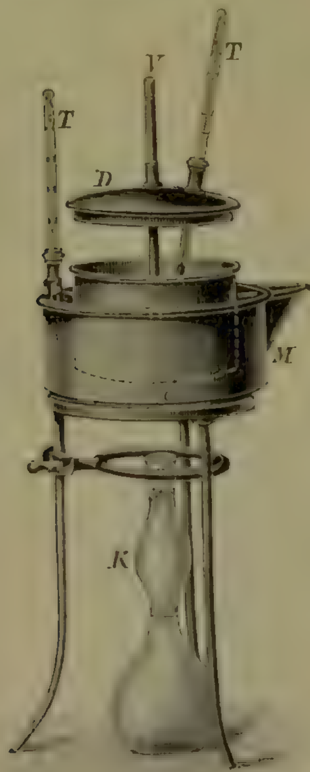


Abb. 10. Viscosimeter nach Engler.

Man benutzt den verschiedenen Flüssigkeitsgrad zur Wertbestimmung der Mineralschmieröle ganz allgemein, aber auch in der Nahrungsmittelchemie hat man vorgeschlagen, die Ausflussgeschwindigkeit gewisser flüssiger Nahrungs- oder Genussmittel bei der Wertschätzung derselben zu berücksichtigen. Das ist bis jetzt bei der Milch und dem Bier geschehen. Wenn auch diese Methode, wenigstens zur Zeit noch, eine geringe Bedeutung beansprucht, so sollen dennoch an dieser Stelle die beiden wichtigsten Apparate kurz erläutert sein, welche für derartige Bestimmungen benutzt werden.

Der besonders bei der Beurteilung der Mineralschmieröle angewendete Apparat ist das Engler'sche Viscosimeter (Abb. 10). Das in die Kasserole *M*, welche je nach Bedarf mit Wasser oder hochsiedendem Mineralöl gefüllt wird und als Heizbad dient, eingesetzte Ausflussgefäss hat bei *c* das aus Platin bestehende Ausflussröhrchen. Dieses wird vor der Füllung mit dem Öl mit dem hölzernen, durch den Gefässdeckel *D* geführten Stift *V* verschlossen. Durch den Gefässdeckel ist das in das Öl eintauchende Thermometer *T* geführt und in das Heizbad *M* taucht ein zweites Thermometer *T* ein. Der Apparat steht auf einem Dreifuss, an dessen einem Fuss ein Heizring befestigt ist. Der Messkolben *K*, welcher zum Auffangen und Messen des ausfliessenden Öles dient, trägt bei 200 und 240 ccm Marken.

Als Flüssigkeitsgrad wird der Quotient aus Ausflusszeit von 200 ccm Öl bei der Versuchswärme und der Ausflusszeit von 200 ccm Wasser bei 20⁰ bezeichnet.

(Vergl. D. Holde, die Untersuchung der Schmiermittel etc. Berlin, Julius Springer 1897.)

Der zweite, hier zu erwähnende Apparat ist das von N. Wender konstruierte Fluidometer (Abb. 11.)

Dieser Apparat bildet ein kommunizierendes Gefäss, dessen beide Schenkel *a* und *b* durch eine Kapillare mit einander verbunden sind. Der längere Schenkel a, welcher zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit dient, fasst 20 ccm. Mit diesem längeren Rohre ist durch die Uförmig gebogene, 20 cm lange Kapillare der kürzere Schenkel b verbunden, der einen lichten Durchmesser von ca. 5 mm besitzt und 2 ccm fasst, die in 20 Teile geteilt sind. Das obere Ende dieses schmalen Rohres ist zu einer Kugel aufgeblasen, an deren Fortsetzung ein mit einem Chlorcalciumrohr versehenes Gummigebläse angebracht ist. Zur Erzielung einer einheitlichen Temperatur wird der Glasapparat mit Hilfe einer leichten Blecharmatur in ein regulierbares Wasserbad gehängt. Die Untersuchung wird in der Weise ausgeführt, dass man die Flüssigkeit mit Hilfe eines kleinen Trichters in den Schenkel *a* bringt, nachdem man vorher den Glashahn gesperrt hat. Sobald die Flüssigkeit genau die Marke 20 erreicht hat, wird der Trichter entfernt und das Rohr mit einem Chlorcalciumaufsatz verschlossen. Öffnet man jetzt den Glashahn *d*, so wird die Flüssigkeit das Bestreben zeigen, sich in beiden Schenkeln gleich hoch zu stellen und langsam durch die Kapillare in den schmaleren

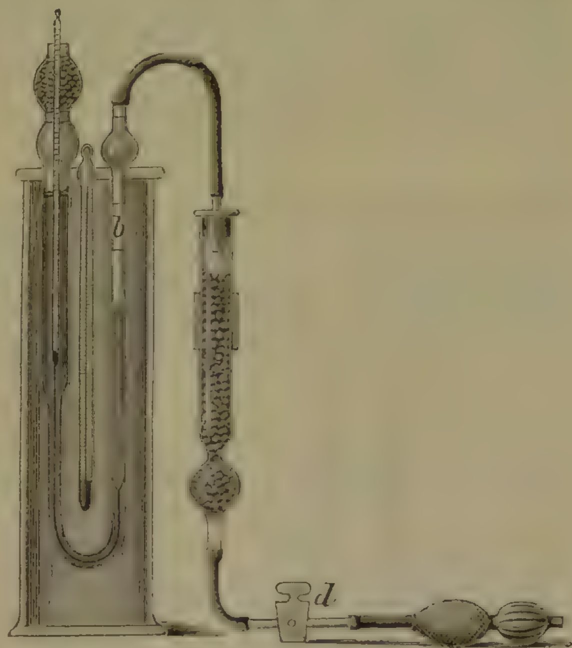


Abb. 11. Fluidometer nach N. Wender.

Schenkel b hinüberzufliessen. Hat sie daselbst den ersten Teilstrich erreicht, dann beobachtet man den Stand des Sekundenzeigers einer Uhr, die man neben dem Apparat liegen hat, und notiert die Anzahl Sekunden, die verstrichen sind, bis der untere Meniskus der Flüssigkeit genau mit irgend einem beliebigen Teilstrich zusammenfällt. Je zäher die Flüssigkeit ist, desto mehr Sekunden werden zum Durchströmen derselben Strecke erforderlich sein. Um den Versuch beliebig oft zu wiederholen, hat man nur nötig, mit Hilfe des Gebläses Luft in das schmalere Rohr hineinzupressen und so die Flüssigkeit bis zum ersten Teilstriche hinunterzudrücken, um sie dann wieder wie vorhin steigen zu lassen. Es lässt sich auf diese Weise der Versuch, ohne dass man ein Verdunsten oder eine Verunreinigung der Flüssigkeit zu befürchten hätte, leicht kontrollieren.

Veränderung des Aggregatzustandes fester und flüssiger Körper.

1. Bestimmung des Schmelzpunktes. Feine, einseitig zugeschmolzene Kapillaren werden mit ein wenig der Substanz, deren Schmelzpunkt man bestimmen will, beschickt und mittels eines Gummiringes an ein Thermometer derartig befestigt, dass die Substanz neben der Mitte der Quecksilberkugel des Thermometers sich befindet. Das Thermometer wird in einen langhalsigen, mit der Heizflüssigkeit (Wasser oder Schwefelsäure oder Paraffin) zu $^2/_3$ gefüllten Rundkolben locker eingehängt, den man auf dem Drahtnetze über kleiner Flamme erhitzt (s. Abb. 12). Nach Anschütz wird das Thermometer mit der Kapillare in ein Luftbad eingehängt, das sich in einem mit Heizflüssigkeit beschickten Rundkolben befindet (s. Abb. 13).

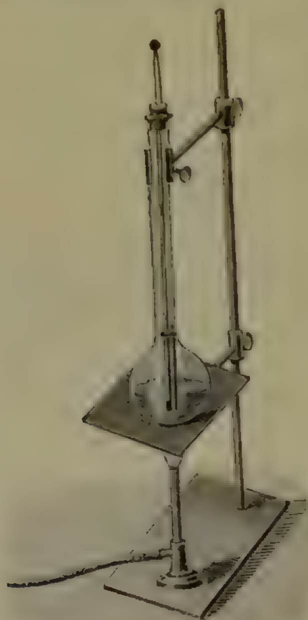


Abb. 12. Bestimmung des Schmelzpunktes.

Kurz vor dem Schmelzen pflegt der Körper etwas zusammenzusintern, um sich dann plötzlich zu verflüssigen. In diesem Augenblick liest man die Temperatur an der Thermometerskala ab und hat somit den unkorrigierten Schmelzpunkt des betreffenden Körpers ermittelt.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten, die sich in eine einseitig geschlossene Kapillare nicht einfüllen lassen, benutzt man beiderseits offene Röhrchen, wie sie Abb. 14 zeigt. Oberhalb der verjüngten Stelle der Glasröhrchen bringt man eine kleine Menge des betreffenden Fettes unter und beobachtet beim Erwärmen im Wasserbade, bei welcher Temperatur das Fett flüssig wird und herunter- oder zusammenläuft.

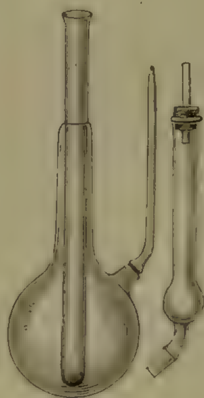


Abb. 13. Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach Anschütz.



Abb. 14. Schmelzpunkt-Bestimmung von Fetten.

2. Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fetten und Fettsäuren. Man füllt ein 10—12 cm hohes, 1,5—2 cm weites dickwandiges Reagenzglas zu $^2/_3$ mit Fett, beziehentlich dem Fettsäuregemisch, schmilzt durch Einsenken des Glases in heisses Wasser die Substanz zu etwa $^2/_3$, unterbricht hierauf das Erwärmen und rührt mit einem Thermometer um, worauf sich meist die Gesamtmenge des Fettes verflüssigt. Anderenfalls muss man von neuem erwärmen. Man rührt nun mit dem in $^1/_5{}^0$ geteilten Thermometer die Substanz so lange, bis eine Krystallisation sich bemerkbar macht. Die Temperatur, die stetig gesunken ist, steigt dann plötzlich wieder um wenige Teilstriche an und bleibt einige Zeit auf diesem Punkte (dem Erstarrungspunkte) stehen, um dann von neuem zu fallen. Es erweist sich als zweckmässig, die Temperatur des verflüssigten Fettes nur allmählich fallen zu lassen, aus welchem Grunde man das Reagenzglas in ein langsam erkaltendes Wasserbad einhängt.

Für die zolltechnische Untersuchung des Talges hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 2. Juni 1892 folgende Methode zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Talg festgesetzt: Man benutzt hierzu den umstehenden Apparat (Abb. 15.) Die Figur stellt die hintere Hälfte desselben nach Entfernung der vorderen durch einen senkrechten Schnitt dar. Der Apparat besteht aus einem mit Klappendeckel versehenen viereckigen Kasten

von Buchenholz von 70 mm lichter Weite, 144 mm lichter Höhe und 9 mm Wandstärke, einem Glaskolben, dessen Kugel einen Durchmesser von 49–51 mm hat, und einem in dem Hals des Kolbens eingeschliffenen Thermometer. In der Mitte des Bodens des Kastens ist ein 22 mm hoher Kork befestigt; derselbe hat eine kleine Vertiefung in Form einer Kugelschale, in welche der Kolben gesetzt wird. Wenn das in den Kolbenhals eingeschlossene Thermometer in den Schliff eingesetzt wird, fällt der Mittelpunkt seiner Kugel mit demjenigen der Kugel des Kolbens in einen Punkt. In dem Schliff des Thermometers ist parallel zu der Achse eine Rinne angebracht, so dass die Luft in dem Kölbchen über dem Fette immer unter dem Druck der Atmosphäre steht, wenn man die Schliffflächen rein hält. Werden die beiden Klappen, welche den Deckel des Kastens bilden, heruntergelassen und in dieser Lage durch zwei Haken befestigt, so halten sie das Thermometer, welches eine Durchbohrung in der Mitte des Deckels gerade ausfüllt, und mit ihm den Kolben in der richtigen Lage fest. Der Hals des Kolbens ist unten etwas erweitert (25 mm weit), damit die Kugel beim Erkalten des Fettes sicher voll bleibt, wenn man das flüssige Fett bis zu der Marke am Halse, etwa 10 mm über der Kugel, eingefüllt hat. Die Thermometerkugel hat 9 mm Durchmesser, der dünne Teil des Thermometers 5 mm und der Schliff 12 mm. Die Teilung des Thermometers geht bis 75° C. in $^1/_5$ Graden, die Thermometerröhre hat aber ein etwas grösseres Reservoir, so dass das Thermometer bis zu 120° C. erhitzt werden kann, ohne zu platzen.

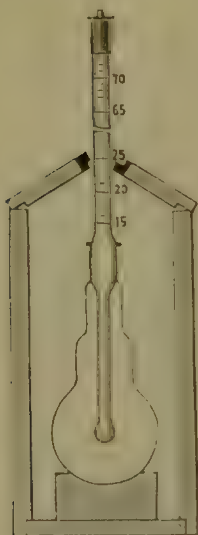


Abb. 15. Bestimmung des Erstarrungspunktes von Talg.

Das Verfahren der Feststellung des Erstarrungspunktes, welches etwa 2 Stunden Zeit in Anspruch nimmt, ist folgendes:

Man bringt 150 g Durchschnittsprobe des zu untersuchenden Fettes in einer unbedeckten Porzellanschale auf einem siedenden Wasserbade zum Schmelzen, lässt sie nach dem Eintritt der Schmelzung noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade stehen und füllt alsdann aus der aussen abgetrokneten Schale Fett in das Kölbchen des Apparates bis zur Marke. Das Kölbchen stellt man, nachdem der Schliff, wenn nötig, abgeputzt und das Thermometer eingesetzt ist, sofort in den Kasten, klappt den Deckel desselben zu und fängt,

wenn das Thermometer auf 50°C. gesunken ist, an, den Stand des Quecksilberfadens mit Zwischenräumen von 2 Minuten abzulesen und aufzuschreiben.

Bei hartem Talg fängt der Quecksilberfaden nach einiger Zeit an, langsam zu fallen, bleibt wenige Minuten stehen, steigt wieder, erreicht einen höchsten Stand und sinkt abermals. Dieser höchste Stand ist der Erstarrungspunkt.

Bei weichem Talg fängt der Quecksilberfaden nach einiger Zeit an, langsamer zu fallen, bleibt mehrere Minuten auf einem sich nicht ändernden Stand stehen und sinkt dann, ohne den vorigen dauernden Stand wieder zu erreichen. Der beobachtete höchste. sich auf einige Zeit nicht ändernde Stand giebt den Erstarrungspunkt an.

3. Bestimmung des Siedepunktes. Man benutzt hierzu die bekannten Fraktionskölbchen (Abb. 16.) Man füllt diese zur Hälfte mit der Flüssigkeit oder dem festen Körper, deren Siedepunkt bestimmt werden soll. Nachdem man ein Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen derart eingeführt hat, dass die Quecksilberkugel unterhalb der Abflussöffnung des Kölbchens sich befindet, erwärmt man letzteres mit einer kleinen Flamme und liest die Temperatur an der Thermometerskala ab, wenn bei ruhigem Sieden eine gleichmässige Destillation vor sich geht. Bei niedrig siedenden Flüssigkeiten verbindet man das Abflussrohr mit einem Liebig'schen Kühler, bei hoch siedenden Flüssigkeiten mit einem längeren, weiten Glasrohr.

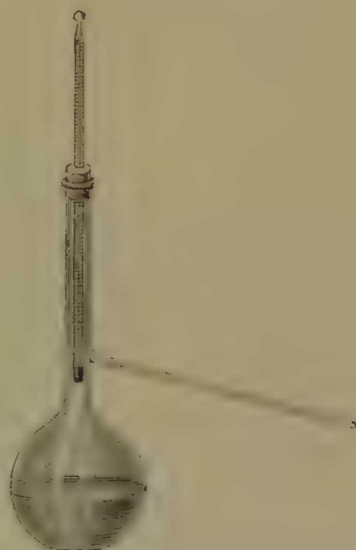


Abb. 16. Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes.

Temperaturerhöhung durch Mischen von Fetten mit konzentrierter Schwefelsäure nach Maumené.

Die trocknenden Öle erwärmen sich beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure stärker, als die nicht trocknenden Öle. Man kann daher, wenn man unter den gleichen Bedingungen, d. h. mit den gleichen Mengen Öl und konzentrierter Schwefelsäure

von derselben Anfangstemperatur, sowie mit demselben Gefässe arbeitet, durch Messen der Temperatur vergleichbare Resultate erzielen. Man erhitzt die zu verwendende Schwefelsäure ½ Stunde auf 320° C., lässt unter dem Exsikkator erkalten und füllt die Säure sofort in eine Flasche.

Zwecks Ausführung dieser Probe bringt man in ein kleines Becherglas 10 ccm obiger Schwefelsäure zu 50 g Öl, rührt mit einem Thermometer rasch und so lange um, bis das Quecksilber wieder zu sinken beginnt. Dann liest man ab und zieht die Anfangs-Temperatur von der erhöhten ab.

Maumené hat z. B. folgende Temperaturerhöhungen beobachtet:

Olivenöl	Sesamöl	Rüböl	Mandelöl	Nussöl	Leinöl
42° C.	68° C.	57° C.	53,5° C.	101° C.	133° C.

Schweineschmalz
39,0° C.

Bestimmung des Brechungsvermögens von Fetten, insbesondere der Butter mit dem Zeiss'schen Butterrefraktometer.[1]

Die wesentlichen Teile des Butterrefraktometers (vergl. Abb. 17), sind 2 Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, so dass die beiden freien Glasflächen der Prismen auf einander gelegt und von einander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; lässt man warmes Wasser hindurchfliessen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse *A* ist eine Metallhülse für ein Thermometer angesetzt, dessen Quecksilbergefäss bis in das Gehäuse *A* reicht. *K* ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingeteilte Skala angebracht ist; *J* ist ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden.

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers kann die in Abb. 18 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer *T* und einem sogenannten Thermoregulator *L* mit Gasbrenner *B* versehen. Der Rohrstutzen über *HK* steht durch einen Gummischlauch mit einem ½ bis 1 m höher stehenden Gefässe mit kaltem Wasser

1) Nach der vom Bundesrat 1898 erlassenen „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen."

(z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn. Vor Anheizung des Kessels lässt man ihn durch Öffnen des Quetschhahnes voll Wasser fliessen, schliesst dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück *G* mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei *B*. Durch Drehen an der Schraube *P* reguliert man den Gaszufluss zu dem Brenner *B*

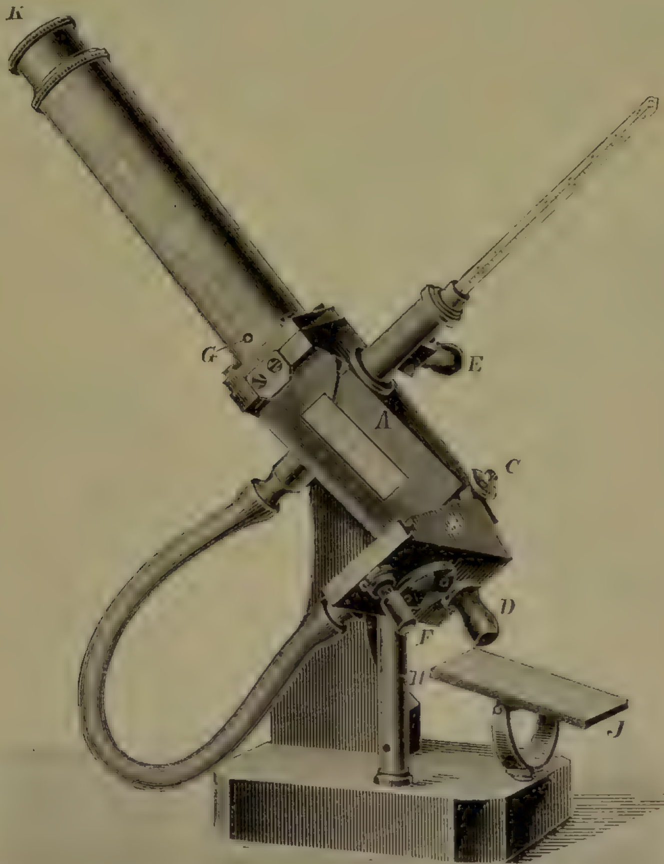


Abb. 17. Butterrefraktometer nach Zeiss.

ein- für allemal in der Weise, dass die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Einrichtung kann man auch derart verfahren, dass man das hochstehende Gefäss mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstücke *D* des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das

Prismengehäuse fliessen lässt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefässe bis auf 40° gesunken ist, muss es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Die Benutzung der nachstehend beschriebenen und in den beiden Abbildungen 18 und 19 skizzierten Anordnung[1]) macht das Vorhandensein von Gas- und Wasserleitung erforderlich. Die ganze Anordnung setzt sich zusammen aus dem vorstehend genannten Heizkessel (*H. K.*), einem Wasserdruckregulator (*W. D. R.*), bestehend aus den beiden Gefässen *A* und *B* (Abb. 19) und einem Doppelwegehahn (*D. W. H.*).

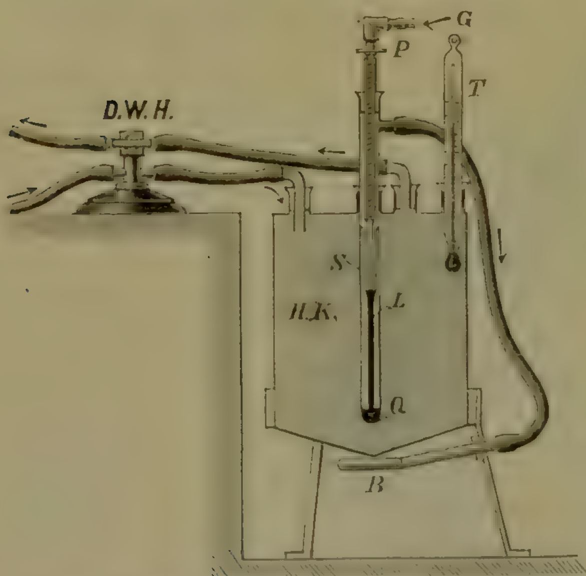


Abb. 18. Heizvorrichtung für das Zeiss'sche Butterrefraktometer.

Der Heizkessel, in welchem das durch den Druck der Wasserleitung mittelbar oder unmittelbar fortbewegte Wasser auf die gewünschte höhere Temperatur gebracht wird, ist mit einem gewöhnlichen Thermometer (*T*), einem Gasbrenner (*G. B.*) und einem Thermoregulator (*S*) versehen. Die Wirkung des letzteren beruht auf der Ausdehnung einer grösseren Luftmenge (*L* in Abb. 18), durch welche das in dem unteren Teil des Regulators befindliche Quecksilber *Q* (ein ccm Quecksilber genügt zur Füllung) innerhalb der das Gaszuleitungsrohr einschliessenden Kapillare in die Höhe gehoben wird.

Die Handhabung des Heizkessels geschieht in der Weise, dass man das Wasser zuerst auf ca. 50° C. erwärmt, dann den Thermoregulator durch Drehen an *P* auf kleine Flammen einstellt und hierauf das Wasser durchlaufen lässt. Die Temperatur fällt dann rasch um ca. 15° — mehr oder weniger je nach der Durchfluss-

1) Vergl. Apoth. Ztg. 1898. No. 53 und 54.

geschwindigkeit des Wasserstromes — und nähert sich langsam einem für längere Zeit anhaltenden nahezu konstanten Wert. Um die für Butter- und Schweinefettuntersuchungen geeignete Temperatur zu erreichen, ist die Geschwindigkeit des Wasserstroms so zu regulieren, dass in der Minute etwa 200 ccm Wasser fortbewegt werden. Bei unveränderter Geschwindigkeit des Wasserstromes ist die angenäherte Konstanz der Temperatur meist schon nach 5 bis 10 Minuten erreicht.

Die bei direktem Anschluss des Heizkessels an die Wasserleitung vorhandenen Temperaturschwankungen werden vorwiegend durch die in einer Wasserleitung stets vorhandenen Druckschwankungen hervorgerufen. Durch Einschaltung des Wasserdruckregulators (Gefässe *A* und *B* in Abb. 19) wird diese Störung vollständig beseitigt, da derselbe die Möglichkeit bietet, einen für beliebig lange Zeit vollkommen unveränderlichen Druck zu erzeugen, an dem alle Druckschwankungen in der Wasserleitung spurlos vorübergehen. Die Geschwindigkeit des Wasserstromes kann durch eine veränderte Einstellung des am Gefäss *A* angebrachten Hahnes, sowie durch Veränderung des Höhenunterschiedes der beiden Niveauflächen in *A* und *B* (Höher- oder Tieferhängen des an der Wand oberhalb des Wasserbeckens zu befestigenden Gefässes *A*) nach Belieben reguliert werden. Die Handhabung dieses Wasserdruckregulators geschieht in der Weise, dass man nach Regulierung der Geschwindigkeit des Wasserstromes den Hahn der Wasserleitung so stellt, dass durch den mittleren, senkrecht herabhängenden Gummischlauch nur ein schwacher Abfluss stattfindet.

Der Doppelwegehahn (*D. W. H.* in Abb. 18) endlich gewährt die Möglichkeit, durch einen einfachen Handgriff den warmen Wasserstrom mit einem kalten vertauschen zu können und ist überall da von Wert, wo es darauf ankommt, sowohl die Lage der Grenzlinie für eine bestimmte Temperatur als auch die Veränderungen zu ermitteln, welche die Lage der Grenzlinie durch die Temperatur erleidet. In der in Abb. 18 gezeichneten Stellung des Hahnes nimmt der Wasserstrom den durch die Pfeile bezeichneten Verlauf. Dreht man den Hahn um 90^0 nach rechts, so wird jetzt das Wasserleitungswasser direkt, ohne vorher in den Heizkessel zu gelangen, durch das Refraktometer geführt. In den Mittelstellungen des Hahnes folgt ein Teil des Wassers dem einen, ein anderer Teil dem anderen Wege, und das Verhältnis der beiden Teile zu einander ist je nach der Stellung des Hahnes verschieden.

Für ein gutes Zusammenwirken der ganzen Anordnung ist es notwendig, dass die in dem Heizkessel sich entwickelnden Luftblasen sofort nach ihrem Entstehen durch den Wasserstrom mit fortgeführt werden; im anderen Falle wird durch die ruckweise Fortbewegung der sich ansammelnden Luftblasen die Konstanz der Temperatur

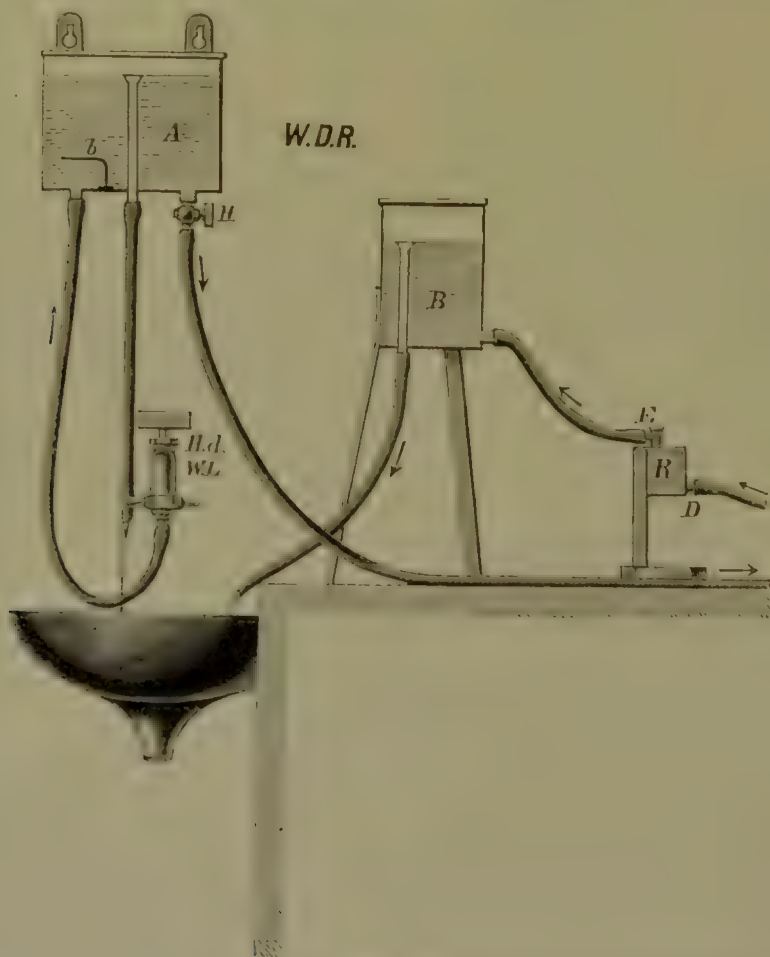


Abb. 19. Wasserdruckregulator für das Zeiss'sche Butterrefraktometer.

besonders bei langsam fliessendem Wasserstrom beeinträchtigt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, den Heizkessel tiefer zu stellen als das Refraktometer und auch die Ausflussöffnung des Refraktometers so anzubringen, dass an keiner Stelle der die einzelnen Apparatteile verbindenden Gummischläuche ein Ansammeln der Luftblasen stattfindet. Macht man die Anordnung so, wie in den Ab-

bildungen 18 und 19 skizziert, so werden die Luftblasen, getrieben von ihrem eigenen Auftrieb und von dem in gleicher Richtung sich bewegenden Wasserstrom gleichmässig und ohne jede weitere Störung beseitigt.

Ausser dem in Abb. 18 beschriebenen Heizkessel für die Erwärmung des Wasserstromes wird von C. Zeiss eine für diese Zwecke gut geeignete Hilfsvorrichtung angefertigt. Die Vorzüge derselben sind: leichteres und reinlicheres Experimentieren, grössere Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Erreichung einer konstanten Temperatur, Verwendbarkeit für hohe und niedere Temperaturen und Anwendbarkeit einer Spiritus- oder Petroleumlampe an Stelle der Gasflamme. Die neue Einrichtung ist in Abb. 20 abgebildet und beruht im Wesentlichen auf der (von Prof. van Aubel vorgeschlagenen) Benutzung eines gleichmässig erwärmten, langen Kupferrohres, durch welches das durch den Druck der Wasserleitung mittelbar oder unmittelbar fortbewegte Wasser mit gleichmässiger Geschwindigkeit geleitet wird. Die etwa $3\frac{1}{2}$ m lange „Heizspirale“ ist in dem von den beiden in einander gesteckten Rohren (Abb. 20) gebildeten Zwischenraum untergebracht. Das innere Rohr ist mit einem Kupferboden versehen. Durch denselben werden die Flammengase eines untergestellten Bunsenbrenners (bezw. einer Petroleum- oder Spirituslampe) gleichmässig verteilt und dem Kupferrohr zugeführt. Das obere Ende des Apparates trägt ein grobes Drahtsieb, durch welches die Gase austreten. Auf dasselbe können die Untersuchungsobjekte (Fette etc.) zum Schmelzen, bezw. Vorwärmen gestellt werden.

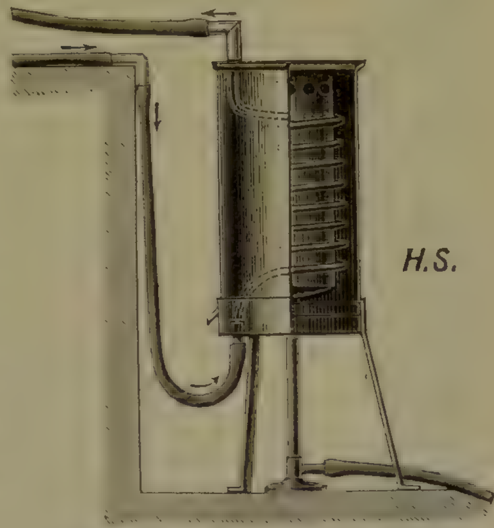


Abb. 20. Heizvorrichtung für das Zeiss'sche Butterrefraktometer.

Die Verbindung der Heizspirale mit dem Refraktometer und dem Wasserdruckregulator (*W. D. R.*) geschieht nach der in den vorstehenden Abbildungen skizzierten Anordnung. Der frühere Doppel-

wegehahn kommt ganz in Wegfall. Man stellt die Heizspirale tiefer als das Refraktometer und lässt den kalten Wasserstrom von unten nach oben durch die Spirale laufen. Für die Beobachtung der Luftblasen ist es vorteilhaft, kurze Rohrstücke aus Glas in den Wasserstrom einzuschalten.

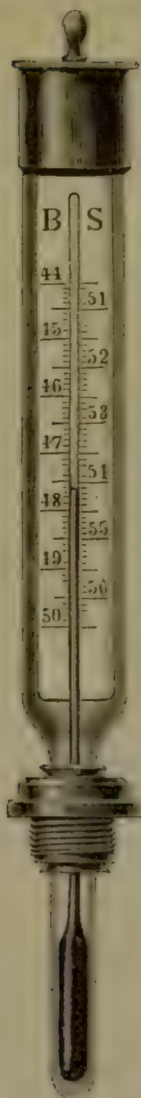


Abb. 21. Thermometer des Zeiss'schen Butterrefraktometers.

Die Anwendbarkeit der Heizspirale erstreckt sich auf Temperaturen von der Wasserleitungstemperatur aufwärts bis ca. 75° C. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, den Wasserstrom nicht zu langsam fliessen zu lassen, die Einstellung auf eine bestimmte Temperatur in erster Annäherung durch die Flammengrösse und die Feineinstellung durch Variieren des Höhenunterschiedes der beiden Gefässe *A* und *B* des Wasserdruckregulators zu bewirken. Werden bei Anwendung sehr hoher Temperaturen (75° und mehr) zwei Heizspiralen in Anwendung gebracht, so sind dieselben nicht hinter einander, sondern neben einander anzuordnen.

Mit der Heizspirale gelingt es leicht, die Temperatur des Wasserstromes für einen längeren Zeitraum bis auf 1—2 Zehntel Grad konstant zu erhalten. Bei Anwendung einer Gasflamme ist die Benutzung eines besonderen Gasdruckregulators im allgemeinen nicht erforderlich. Die Druckschwankungen in der Gasleitung, wie sie z. B. durch das Öffnen eines benachbarten Hahnes entstehen, sind ohne merklichen Einfluss auf die Temperatur des Wasserstromes. Grössere Druckschwankungen machen sich in unliebsamer Weise bemerkbar, so dass in solchen Fällen ein Gasdruckregulator nicht wohl entbehrt werden kann.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben; das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter, beziehungsweise Schweineschmalz eingerichtete Einteilung (Abb. 21). An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett, beziehungsweise Schweineschmalz erfahrungsgemäss bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur

kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu.

α. Aufstellung des Refraktometers und Verbindung mit der Heizvorrichtung.

Man hebe das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr *K*, sondern die Fussplatte anfasst, und stellt es so auf, dass man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse *B* des Refraktometers (Abb. 17) angebrachte Schlauchstück *D* z. B. mit dem von *D. W. H.* (Abb. 18) ausgehenden Gummischlauch des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refraktometers angebrachte Schlauchstück *E* einen Gummischlauch, den man zu einem tieferstehenden leeren Gefäss oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn und lässt aus dem höher gestellten Gefässe Wasser in den Heizkessel fliessen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittels des Gummischlauchs durch das Schlauchstück *D* (Abb. 17) in das Prismengehäuse *B*, von hier aus durch den in der Abb. 17 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse *A* gedrängt und fliesst durch die Metallhülse des Thermometers, den Stutzen *E* und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäss des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahns regelt man den Wasserzufluss zu dem Heizkessel so, dass das aus *E* austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfliesst, und dass bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt.

β. Aufbringung des geschmolzenen Fettes auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl.

Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift *F* (Abb. 17.) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann lässt sich die eine Hälfte des Gehäuses (*B*) zur Seite legen. Die Stütze *H* hält *B* in der in

Abbildung 17 dargestellten Lage fest. Man richtet das Intrument mit der linken Hand so weit auf, dass die freiliegende Fläche des Glasprismas B annähernd horizontal liegt. bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabes drei Tropfen des filtrierten Fettes auf die Prismenfläche. verteilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, dass die ganze Glasfläche davon benetzt ist. und schliesst dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zweck den Teil B an A an und führt den Stift F durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Teil B am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und giebt dem Spiegel eine solche Stellung, dass die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muss. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohrs so ein, dass man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab. an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dem dunklen Teile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen. so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man am Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen. dass für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40° zeigt, 0,55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40° zeigt, 0,55 Teilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Einteilung zieht man die an dem Thermometer abgelesenen Grade von der in dem Fernrohr abgelesenen Refraktometerzahl ab und giebt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44,5 am Thermometer aber 46,7° abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes 44,5—46,7 = —2,2.

γ. Reinigung des Refraktometers.

Nach jedem Versuch müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrierpapier, wenn nötig unter Benutzung von etwas Äther.

δ. Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

Vor dem erstmaligen Gebrauch und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparate beigegebenen Normalflüssigkeit. Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, lässt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fliessen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muss die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25° Celsius	71,2	19° Celsius	74,9	13° Celsius	78,6
24° "	71,8	18° "	75,5	12° "	79,2
23° "	72,4	17° "	76,1	11° "	79,8
22° "	73,0	16° "	76,7	10° "	80,4
21° "	73,6	15° "	77,3	9° "	81,0
20° "	74,3	14° "	77,9	8° "	81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung G (Abb. 17) mit Hilfe des dem Instrument beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen.

Über die Einrichtung und den Gebrauch des Mikroskops, des Spektroskops und der Centrifuge können hier, weil die Be-

kanntschaft mit diesen Apparaten bei dem angehenden Nahrungsmittelchemiker vorausgesetzt werden muss, nähere Erörterungen übergangen werden. Der Polarisationsapparat ist in dem Kapitel über die Bestimmung der Kohlenhydrate kurz erläutert worden. Einige andere physikalische Apparate, welche für die spezielle Prüfung gewisser Nahrungsmittel konstruiert und empfohlen worden sind, werden in dem „Besonderen Teil" bei der Besprechung der einzelnen Nahrungsmittel erwähnt werden.

II. Wasserbestimmung.

Die Bestimmung des Wassergehaltes in Nahrungs- und Genussmitteln erweist sich für die Wertschätzung derselben oft von grosser Wichtigkeit. Ob z. B. Mehl einen zu grossen Feuchtigkeitsgrad besitzt, wodurch es dem Verderben mehr ausgesetzt ist, ob der Milch in betrügerischer Absicht Wasser hinzugefügt wurde, ob das Butterfett mit grösseren Mengen Wasser durchknetet war, um das Gewicht künstlich zu vermehren u. s. w. — man erfährt es durch eine Wasserbestimmung.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht meist durch Austrocknen der Nahrungs- oder Genussmittel in passend zerkleinerter Form bei der Siedetemperatur des Wassers, also bei 100° C. In manchen Fällen vollzieht man das Austrocknen bei höherer Temperatur.

Da sehr viele Nahrungs- und Genussmittel aber neben dem Wasser noch andere flüchtige Stoffe enthalten, die beim Austrocknen bei 100° ebenfalls entweichen oder durch die Wasserdämpfe bei dieser Temperatur mit fortgeführt werden, so wird man in vielen Fällen den Gewichtsverlust, den ein Körper der genannten Art bei 100° erleidet, nicht ausschliesslich auf den Wassergehalt beziehen dürfen. Dennoch ist man darin übereingekommen, diesen Gewichtsverlust als Wasser oder Feuchtigkeitsgehalt in Rechnung zu stellen.

Das Austrocknen der betreffenden Körper ist je nach der Art derselben ein verschiedenes. Sehr wasserreiche Körper (wässerige Lösungen, Milch) wird man zunächst im Wasserbade von dem grössten Teile Wasser durch Abdampfen befreien und ein völliges Austrocknen sodann im Trockenschrank vornehmen. Brot, Käse,

fleischige Früchte und dergl. wird man in kleine Stücke zerschneiden und in den Trockenschrank bringen, Butterfett wird man, da beim Erhitzen das geschmolzene Fett auf dem Wasser schwimmt und dieses ein Verdunsten hindert, durch öfteres Umrühren bei der Temperatur des Trockenofens von dem Wasser schneller befreien können. Oft erweist sich ein Durchmischen der auszutrocknenden Substanz mit einem indifferenten Körper, z. B. Sand, von Vorteil, um so in grosser Oberflächenausbreitung das Material zu einer schnelleren Abgabe der Feuchtigkeit veranlassen zu können.

Zum Austrocknen benutzt man die auch bei gewichtsanalytischen Arbeiten gebräuchlichen Trockenkasten oder Trockenschränke.

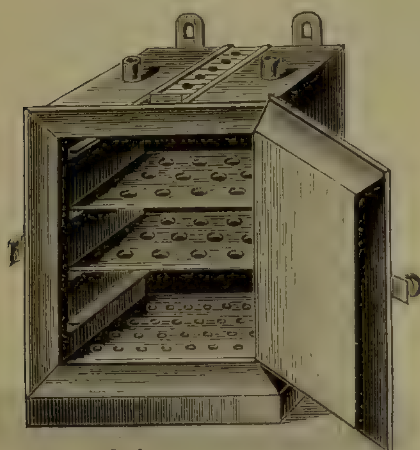


Abb. 22. Trockenkasten mit Luftheizung.

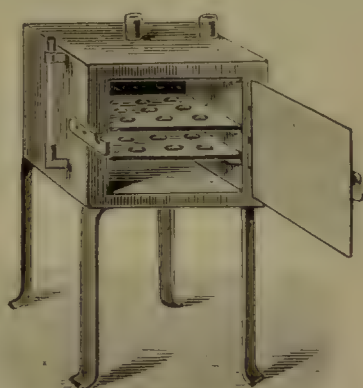


Abb. 23. Trockenkasten mit Wasserheizung.

Abb. 22 zeigt das Bild eines zum Hängen an die Wand geeigneten Trockenkastens, Abb. 23 das Bild eines zum Aufstellen und mit Wasserheizung versehenen Trockenschrankes.

Der letztere ist für das Austrocknen von vielen Nahrungs- und Genussmitteln zu empfehlen, da hierbei die Temperatur durch Unachtsamkeit oder plötzlich eintretenden höheren Gasdruck eine Emporschnellung nicht zeigen kann. Da ferner durch die leitende Wärme die direkt auf dem Eisen- oder Kupferblech des gewöhnlichen Trockenkastens in einem Schälchen befindlichen Gegenstände einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt sind, als sie das in den Trockenkasten gesteckte, in dem Luftraum desselben befindliche Thermometer anzeigt, so kann leicht eine Überhitzung der


Abb. 24. Luftbad nach Victor Meyer.

auszutrocknenden Gegenstände geschehen. Es empfiehlt sich, um dem vorzubeugen, die Trockenschale nicht direkt auf das Blech des Ofens zu stellen, sondern auf ein Stückchen Holz oder ein Thondreieck. Ein zweckmässiges Luftbad zur Herstellung konstanter Temperaturen hat Victor Meyer konstruiert. Das aus einem Doppelblech bestehende Luftbad (s. Abb. 24) wird mit einer Flüssigkeit von bestimmtem Siedepunkt beschickt; man wählt bei der Benutzung eine Flüssigkeit mit dem Siedepunkt, welcher der zu verwendenden Temperatur entspricht:

Zur Erzielung konstanter Temperaturen werden in diesem Apparate benutzt für ca.

60°	Chloroform	136°	Xylol
70°	Methyl-Aethylalkohol 3 : 7	150°	Anisol
75°	Aethylalkohol	161°	Cumol
80°	Aethyl-Propylalkohol 7 : 4	180°	Anilin
90°	„ „ 1 : 8	200°	Naphtalin
100°	Wasser	310°	Diphenylamin.
107°	Toluol		

Übungsbeispiele:

1. Mehl. Man bringt 5 bis 10 g Mehl in ein flaches trockenes Schälchen und dieses zwei Stunden in einen auf 100° C. erhitzten Trockenkasten. Nach dem Erkalten stellt man den Gewichtsverlust fest und trocknet abermals eine Stunde bei 100° C. Ist das Gewicht des Rückstandes konstant geblieben, so war die Feuchtigkeit schon nach zweistündigem Erhitzen entfernt. Andernfalls muss man, um zutreffende Zahlen zu erhalten, das Austrocknen eines Gegenstandes so lange erneut vornehmen, bis eine Gewichtskonstanz erzielt ist.

Gesetzt, das Gewicht von 6.5 g Mehl wäre nach völligem Austrocknen bei 100° auf 5.46 g heruntergegangen, so enthielten 6,5 g Mehl 6,5 — 5,46 = 1,04 g Feuchtigkeit. Den Prozentgehalt des Mehles an dieser erfährt man durch den Ansatz:

$$6{,}5 : 1{,}04 = 100 : x$$

$$x = \frac{1{,}04 \times 100}{6{,}5} = 16\,\%.$$

Weizen- und Roggenmehl sollen nicht über 15%, andere Mehlsorten nicht über 18% Wasser beim Austrocknen abgeben.

Enthält ein Mehl (oder Stärke) einen hohen Wassergehalt, so ist es

leicht dem Verderben ausgesetzt: es säuert. Beim Erhitzen eines säurehaltigen Mehles plötzlich auf 60° C. entsteht aber Kleister, welcher zufolge der sich bildenden zähen, undurchdringlichen Hülle das eingeschlossene Wasser an weiterem Verdunsten hindert. Auch bewirkt eine geringe Menge Säure beim langsamen Austrocknen eine teilweise Bildung von Zucker, wodurch Wasser gebunden gehalten wird.

Bondonneau stellt daher zunächst fest, ob ein Mehl freie Säure enthält. Ist dies der Fall, so empfiehlt er, das in einer Glasschale abgewogene Mehl mit dem gleichen Volum Wasser und mit 1 bis 2 Tropfen Ammoniak zu versetzen, das Gemisch in einen kalten Trockenschrank und die Temperatur erst langsam auf 40° C. zu bringen. Erst nach 3 bis 4 Stunden steigert man die Temperatur auf 100—105°, bei welcher das Mehl dann schliesslich bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet wird.

2. Milch. Durch einfaches Eindampfen der Milch auf dem Wasserbade und späteres Austrocknen im Trockenschrank lässt sich eine Wasserbestimmung nicht ausführen, weil die gegen das Ende des Eindampfens sich bildende Caseïnfetthaut ein völliges Entweichen des von dieser eingeschlossenen Wassers verhindert.

Man verfährt daher, wie folgt:

10 ccm der gut gemischten Milch werden in einer Platinschale nebst 15 g gewaschenem und ausgeglühtem Seesand auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, indem man des öfteren, besonders gegen Ende des Eindampfens mit einem gleichfalls tarierten Glasstäbchen das Gemisch durch Umrühren auflockert. Ist das Gemisch trocken, so bringt man die Schale eine Stunde lang in einen auf 105° geheizten Trockenschrank und stellt nach dem Erkalten durch Wägung den Gewichtsverlust fest. Man kann auch das schliessliche Austrocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz vornehmen.

Bei diesen Temperaturgraden findet bereits eine teilweise Zersetzung der Eiweissstoffe der Milch statt, was an der gelben Farbe des Trockenrückstandes ersichtlich ist. Für die Praxis kann man jedoch den hierdurch entstehenden kleinen Fehler unberücksichtigt lassen.

3. Leberwurst, gewöhnliche meist mit Mehlzusatz hergestellte Handelsware. 5—10 g dieser Wurst werden in kleine Stücke geschnitten und in einer tarierten flachen Porzellanschale im Trockenkasten bei 105° bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet.

Um beim Trockenprozess einer Zersetzung der Eiweissstoffe oder anderer Bestandteile des Materials vorzubeugen, ist das Austrocknen in sauerstofffreier Luft und im Vakuum empfohlen worden. Über einen zu diesem Zweck konstruierten Apparat s. König's menschliche Nahrungs- und Genussmittel Bd. II. S. 5. III. Aufl. 1893. J. Springer-Berlin.

Die Handels-Leberwurst enthält gegen 50% Wasser.

4. Butter. Gegen 6 g Butter werden in einem Erlenmeyerkölbchen, welches ein öfteres Umschwenken während des Trockenprozesses gestattet, 6 Stunden lang in einem Trockenschrank bei 100—105° C. getrocknet.

Man kann auch die Butter in einer mit geglühtem Sand, auf welchem das Fett fein verteilt ausgebreitet wird, zu $^1/_3$ angefüllten und gewogenen Platinschale zunächst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank austrocknen.

Der Wassergehalt normaler Kuhbutter schwankt zwischen 14 und 16,5%.

5. Käse. 10 g in kleine Stücke geschnittener Emmenthaler (Schweizer-) Käse werden in einer Glasschale zunächst 24 Stunden bei normaler Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure und hierauffolgend 4 Stunden oder länger, bis Gewichtskonstanz erfolgt ist, im Trockenkasten bei 100° C. getrocknet.

Der Wassergehalt des Emmenthaler Käses beträgt 33—35%.

6. Himbeersaft oder Honig. In ein mit 20 g ausgeglühtem Seesand und mit einem Glasstäbchen beschicktes und gewogenes flaches Porzellanschälchen bringt man gegen 5 g Himbeersaft (oder Honig) und stellt das Schälchen eine halbe Stunde lang in einen auf 100° C. erhitzten Trockenschrank. Die Masse hat sich dann verflüssigt und lässt sich mit dem Sande breiartig vermischen. Zweckmässiger noch fügt man gleich von Anfang an der Masse etwas Wasser zu, um schon in der Kälte eine solche gleichmässige Mischung mit dem Sand zu bewirken. Hierauf trocknet man unter öfterem Durchrühren der Masse diese im Trockenschrank bei 105—110° C. 4 Stunden oder so lange aus, bis Gewichtskonstanz erfolgt ist.

König empfiehlt, 10 g der Substanz in 100 ccm Wasser zu lösen, hiervon 25 bez. 50 ccm in ein flaches, mit hinreichend geglühtem Seesand beschicktes Glasschälchen zu bringen, zuerst im Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz einzudampfen und hierauf in dem Vakuumtrockenschrank bei 100° auszutrocknen.

Der Himbeersaft der Apotheken enthält 34—35%, der in Materialwarenhandlungen oder Konditoreien käufliche meist bis 55% Wasser.

Der echte Bienenhonig enthält 16—25% Wasser. Ein über 30% Wasser enthaltender Honig beweist eine künstliche Wässerung.

III. Aschenbestimmung.

Unter Asche versteht man die beim Erhitzen, beziehentlich Verbrennen organischer Körper hinterbleibende unverbrennliche, d. h. schwer oder gar nicht zu verflüchtigende anorganische Substanz. Diese anorganischen Verbindungen können in derselben Form, wie man sie beim Verbrennen (Veraschen) organischer Körper erhält, in diesen vorhanden sein, oder sie können bei dem Verasuchngsprozess erst durch Umsetzungen oder Veränderungen gebildet werden.

Enthält eine organische Substanz, z. B. ein Nahrungsmittel, das Chlorid oder Sulfat eines Alkalis oder einer alkalischen Erde, so kann beim Veraschen das Salz in der Form erhalten werden, in welcher es in dem Nahrungsmittel vorhanden ist. Anders aber, wenn in einem Nahrungsmittel sich z. B. eine organische Säure, gebunden an Alkali, vorfindet.

Beim Veraschen eines organisch-sauren Salzes wird durch Zerstörung des organischen Anteils und Überführung in Kohlensäure kohlensaures Salz in der Asche zurückbleiben. Es können aber auch anorganische Körper beim Veraschen eine Zersetzung erleiden. Das ist z. B. der Fall beim Erhitzen saurer kohlensaurer Salze, welche unter Kohlensäureabgabe in neutrale Karbonate, bei sekundären Phosphaten, welche in Pyrophosphate übergehen.

Man bezeichnet nun allgemein den Glührückstand eines Nahrungs-, Genussmittels oder Gebrauchsgegenstandes als Asche oder Mineralbestandteile oder — wegen ihrer relativen Beständigkeit beim Glühen — als fixe Bestandteile, ohne Rücksicht darauf, ob diese Rückstände in der nach dem Glühen erhaltenen Form oder in einer anderen in der organischen Substanz ursprünglich enthalten waren.

Die Bestimmung der Asche eines Nahrungsmittels ist für die Beurteilung seines Wertes oder seiner Unverfälschtheit oft von grosser Wichtigkeit. So wird durch die Mengenbestimmung der Asche von Mehl, Pfefferpulver, von Safran, entschieden werden können, ob in betrügerischer Absicht hier eine künstliche Beschwerung mit für den Ernährungsprozess wertlosen oder gar schädlichen Mineralsubstanzen stattgefunden hat. Aber nicht allein die Menge der Asche, sondern auch die Zusammensetzung derselben wird in vielen Fällen festzustellen sein, da hieraus Schlüsse auf die ordnungsgemässe Beschaffenheit bezüglich Unverfälschtheit des betreffenden Nahrungs- oder Genussmittels gezogen werden können. Z. B. dient die Menge der Phosphorsäure der Asche von Medizinal-Ungarweinen, welche erfahrungsgemäss unter einen bestimmten Prozentsatz nicht heruntergeht, zur Beurteilung der Echtheit des Weines.

Die Art der Ausführung einer Aschenbestimmung richtet sich nach der Natur des betreffenden Nahrungsmittels. Dieses kann trocken, z. B. Kräuter, Samen, Mehl, Zucker, Pfeffer, Safran, oder halbfest, z. B. Honig, Butter, Fleisch, oder flüssig sein, z. B. Wasser, Milch, Bier, Wein.

Bei den trockenen Stoffen pflegt man die Aschenbestimmung

in der Weise auszuführen, dass man 1 bis 10 g der Substanz in einem vorher ausgeglühten und nach dem Erkalten gewogenen Porzellan- oder Platintiegel über freier Flamme erhitzt, bis eine Verkohlung eingetreten und die Kohle sodann durch stärkeres Erhitzen bis zur vollkommenen Verbrennung zu Kohlenoxyd, beziehentlich Kohlensäure beseitigt ist.

Bei der Aschenbestimmung halbfester oder flüssiger Körper, von welchen man 10—50 g zur Analyse verwendet, empfiehlt sich zunächst Austrocknen im Wasserbade, bevor man zum Erhitzen im Tiegel über freier Flamme schreitet. Zuweilen, besonders bei kohlenhydratreichen Stoffen, kommt es vor, dass die Verkohlung der Substanz zwar keine Schwierigkeiten bereitet, dass aber die vollkommene Verbrennung der der Asche beigemengten Kohle sich erst nach längerer Zeit ermöglichen lässt. Um in solchen Fällen schneller zum Ziele zu kommen, ist es von Vorteil, das Glühen zuweilen zu unterbrechen, damit die erkaltende Kohle aus der atmosphärischen Luft Sauerstoff absorbiert, der beim erneuten Glühen nunmehr die Kohle zu einer beschleunigteren Oxydation veranlasst. Man kann auch während des Glühens in vorsichtiger Weise, damit kein Verstäuben stattfindet, einen schwachen Strom Sauerstoffgas auf das Analysenobjekt richten und wird dann in kurzer Zeit ein Weissbrennen der Asche, das Ziel der Veraschung, erreichen.

Auch ein wiederholtes Anfeuchten des erkalteten Verkohlungsrückstandes mit Wasser und erneutes Glühen ist oft von Vorteil. Man kann ferner den mit Kohle noch durchsetzten Rückstand mit Wasser ausziehen und den auf einem möglichst aschenfreien Filter gesammelten Rückstand nach dem Trocknen in einem Tiegel glühen, die so erhaltene Asche mit dem Abdampfrückstand der wässerigen Lösung vereinigen und bis zur Gewichtskonstanz glühen. Bei der Bestimmung der Asche des Bieres z. B. erweist sich dieses Verfahren als sehr zweckmässig.

Beim Veraschen von Pflanzenstoffen können anorganische Bestandteile, die in organischer Bindung sich befinden, und deren Überführung in die Asche zwecks näherer Bestimmung von Wichtigkeit ist, durch den Veraschungsprozess verloren gehen. Solche Stoffe sind Chlor, Schwefel, Phosphor. In diesen Fällen durchfeuchtet man die zu veraschende Substanz mit einer Natriumkarbonatlösung von bekanntem Gehalt, trocknet in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein und glüht. Handelt es sich um Schwefelbestimmungen in durch Hüttenrauch (durch schweflige Säure)

beschädigten Pflanzenteilen, so wird empfohlen, die Veraschung über einer Spiritusflamme auszuführen, weil das Schwefelverbindungen enthaltende Leuchtgas als Verbrennungsprodukt auch Schwefelsäure liefert, welche von der Asche gebunden werden, und daher Anlass zu unrichtiger Beurteilung geben kann.

Soll der Phosphorgehalt einer Asche ermittelt werden, so vermeidet man einen bei kohlenstoffreichem Material durch den Glühprozess eintretenden Verlust an Phosphor dadurch, dass man die Veraschung durch Hinzufügung von Ammoniumnitrat beschleunigt. Hierbei tritt aber leicht eine Verstäubung von Aschenteilchen ein, so dass eine besondere Vorsicht beim Erhitzen geboten ist.

Enthält eine Asche Arsen und soll dieses quantitativ ermittelt werden, so erweist sich die Hinzufügung eines Oxydationsmittels, z. B. des Ammoniumnitrats, als unumgänglich notwendig, um das Arsen in die feuerbeständigere Form der Arsensäure überzuführen. An Stelle des Ammoniumnitrats kann in diesen Fällen noch zweckmässiger die Beimischung eines Gemenges von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat zum Analysenmaterial geschehen.

An Einzelbestandteilen der Asche können zu quantitativen Bestimmungen herangezogen werden:

Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Kohlensäure, Borsäure, Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Eisenoxyd, Thonerde, einige Salze wie Alaun, Schwerspat, Gyps, welche Beimischungen bei Mehlen beobachtet worden sein sollen, Talkum, womit Thee beschwert sein kann, roter Bolus, der zum Färben von Schokolade benutzt worden ist.

a. Bestimmung des Chlors.

Die Asche wird mit salpetersäurehaltigem Wasser extrahiert und aus dem Filtrat mit Silbernitratlösung das Chlor gefällt. Das Chlorsilber wird nach den Methoden der quantitativen Analyse zur Wägung gebracht und auf Chlor berechnet:

$$1)\quad \underbrace{Ag\,Cl}_{143{,}38} : \underbrace{Cl}_{35{,}45} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\quad \text{Angewandte Sustanz} : x = 100 : y.$$

b. Bestimmung der Schwefelsäure.

Die Asche wird mit salpetersäurehaltigem Wasser extrahiert und aus dem Filtrat mit Baryumnitratlösung die Schwefelsäure

gefällt. Das Baryumsulfat wird zur Wägung gebracht und auf Schwefelsäureanhydrid berechnet:

$$1)\ \underbrace{SO_4Ba}_{233,46} : \underbrace{SO_3}_{80,06} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\ \text{Angewandte Substanz} : x = 100 : y.$$

c. Bestimmung der Salpetersäure.

Salpetersaure Salze finden sich selten in der Asche von Nahrungsmitteln. Es ist, falls es sich um das Vorhandensein von Nitraten handelt, daran zu denken, dass diese durch stärkeres Erhitzen in Nitrite übergeführt werden. In dem Abdampfrückstand von Trinkwasser kommen nicht selten Nitrate oder Nitrite vor. Die quantitative Bestimmung von Salpetersäure im Trinkwasser wird daher häufiger verlangt.

Diese Bestimmung kann nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt werden. Entweder wird durch Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Lösung die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert und dieses entweder titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt — oder es wird die Salpetersäure durch eine frisch bereitete Ferrochloridlösung zu Stickoxyd reduziert und dieses im Eudiometer gemessen.

1. Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak (nach E. Reichardt).

Gegen $^1/_2$ g des salpetersauren Salzes (beim Trinkwasser der Abdampfrückstand von 2—3 l Wasser) wird nebst 1 g Eisenfeile, 6—8 g granulierten Zinks, 8 g Ätzkali oder Ätznatron (natürlich salpeterfrei) und 50 ccm Alkohol in den Kolben *a* (Abb. 25) gegeben, dieser, wie aus der Abbildung ersichtlich, auf ein Wasserbad gesetzt und mit den Kolben *b* und *c* durch Glasrohre verbunden. In dem Kolben *b* befinden sich 20 ccm Normal-Salzsäure oder Normal-Schwefelsäure. Man überlässt, nachdem der Apparat zusammengesetzt und beschickt ist, das Ganze, ohne das Wasserbad anzuheizen, einer zweistündigen Einwirkung. Nach dieser Zeit ist meist die Gesamtmenge Nitrat reduziert. Man destilliert nunmehr den Weingeist auf dem Wasserbade ab, giebt nach dem Erkalten nochmals 50 ccm Alkohol in den Kolben *a* und destilliert abermals ab. Den Kolben *b* setzt man zweckmässig in eine Schale mit kaltem Wasser, das öfter erneuert wird.

Das Destillat steigt von dem Kolben *b* in *c*, tritt aber wieder in *b* zurück, wenn der Kolben *b* erneut mit kaltem Wasser umgeben wird. Nach Beendigung der Destillation vereinigt man den Inhalt der Kolben *b* und *c*, indem man in ein grösseres Becherglas ausgiesst und die Kolben mit destilliertem Wasser mehrmals nachwäscht. Durch Zurücktitrieren des Destillates mit Normal-Kali- oder Normal-Natronlauge erfährt man den Gehalt der Säure an Ammoniumsalz und damit auch die vorhandene Menge Nitrat.

Wären z. B. zum Zurücktitrieren 13 ccm Normal-Kalilauge verbraucht worden, so beziehen sich 20 — 13 = 7 ccm auf Ammoniak.

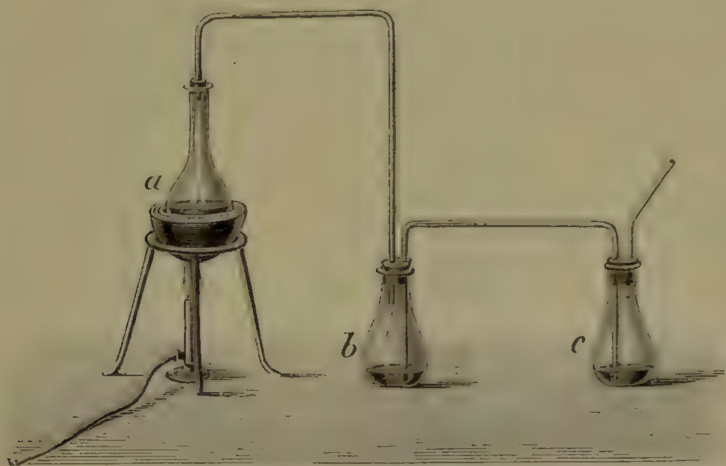


Abb. 25. Apparat zur Salpetersäurebestimmung nach E. Reichardt.

Da nun aber $\underbrace{2NH_3}_{34,14} : \underbrace{N_2O_5}_{108,08}$ in Verhältnis gesetzt werden muss, so zeigen jene 7 ccm $\frac{108,08 \times 7}{1000 \times 2} = 0,37828$ g N_2O_5 an, welche in dem zur Reduktion verwendeten Nitrat enthalten sind.

2. Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd (nach Schulze-Tiemann).

Nach dieser Methode kann man mit grösserer Genauigkeit als nach der unter 1. mitgeteilten Methode den Salpetersäuregehalt bestimmen. Man benutzt zur Ausführung den Apparat Abb. 26.

Man bringt das nitrathaltige Material in einen Kochkolben und füllt den Kolben halb voll Wasser. Nachdem der mit den

beiden Ableitungsröhren versehene Stopfen fest auf den Flaschenhals gesetzt ist, kocht man, indem der Quetschhahn *a* zunächst geschlossen bleibt, der Quetschhahn *b* jedoch geöffnet ist, damit der Wasserdampf durch dieses Rohr austreten kann. Man schaltet das Ableitungsrohr *b* zunächst noch nicht unter das mit 30prozentiger Kalilauge gefüllte Eudiometer, sondern lässt den Wasserdampf aus der Kalilauge frei austreten. Ist die Flüssigkeit in dem Kolben bis auf ca. 20 ccm eingekocht, so schliesst man den Quetschhahn *b* und öffnet *a*, wodurch nunmehr der Wasserdampf mit den letzten

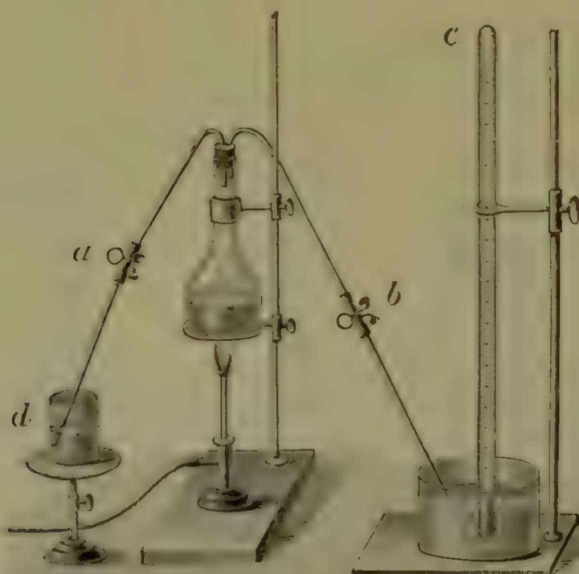


Abb. 26. Apparat zur Salpetersäurebestimmung nach Schulze-Tiemann.

Anteilen der im Kolben befindlichen atmosphärischen Luft durch das Rohr *a* austritt. Man lässt den Wasserdampf durch die in *d* vorgelegte, durch Auflösen von Eisendraht in Salzsäure frisch bereitete, noch freie Salzsäure enthaltende grüne Ferrochloridlösung austreten und schliesst, nachdem nur noch wenige Kubikcentimeter Flüssigkeit im Kolben befindlich sind, auch den Quetschhahn bei *a*, gleichzeitig die Flamme von dem Kolben entfernend. Durch Abkühlung des Kolbens entsteht ein Vakuum in demselben, sichtbar an dem Zusammenziehen der oberhalb der Quetschhähne befindlichen Schlauchstücke. Das etwas aufwärts gebogene Ende des

Ableitungsrohres *b*, welches sich bis zum Quetschhahn mit der Kalilauge gefüllt hat, hat man schon vorher unter das Eudiometer gebracht. Öffnet man nunmehr vorsichtig den Quetschhahn bei *a*, so wird die Ferrochloridlösung aufgesogen und in den Kolben geleitet. Man hat hierbei zu beachten, dass das Ende des Glasrohrs *a* stets unter der Ferrochloridlösung sich befindet, weil sonst Luftblasen mit in den Kolben eintreten. Hierauf schliesst man den Quetschhahn *a* und bringt von neuem die Flamme unter den Kolben, indem man auch den Quetschhahn *b* einstweilen noch geschlossen lässt. Ist durch das Erhitzen ein Überdruck in dem Kolben entstanden, was man an dem Sichaufbauchen der Schlauchstücke oberhalb *a* und *b* erkennt, dann öffnet man den Hahn bei *b*. Neben Wasserdampf und vielleicht Kohlensäure, wenn Karbonate in dem nitrathaltigen Material vorhanden waren, tritt Stickoxyd in das Eudiometer ein. Die Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbiert, während das Stickoxyd, die verdünnte Kalilauge aus dem Eudiometer verdrängend, sich in dem oberen Teil desselben ansammelt. Ist in dem Kolben die Flüssigkeit bis auf wenige Kubikcentimeter eingedunstet, dann schliesst man den Quetschhahn *b*, entfernt die Flamme und lässt, wenn ein Vakuum entstanden, von neuem noch etwas Ferrochlorid in den Kolben eintreten. Man schliesst den Quetschhahn bei *a*, erhitzt und öffnet, sobald ein Überdruck wieder vorhanden, bei *b* den Quetschhahn. Die letzten Anteile Stickoxyd werden alsdann in das Eudiometer übergeführt.

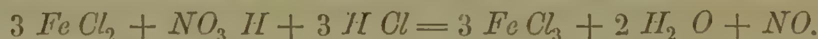


Abb. 27. Azotometer nach Schiff.

Man senkt das Eudiometer nach beendigter Operation und einstündigem Stehen über der Kalilauge alsdann in einen Cylinder mit Wasser ein, so dass die im Eudiometer befindliche Flüssigkeitsoberfläche mit der Oberfläche des das Eudiometer umgebenden Wassers in gleicher Höhe steht. Nach mehrstündigem Stehen liest man das Volum des Stickoxyds unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand ab.

Zum Auffangen des Stickoxyds kann man sich auch des Azotometers nach Schiff (s. Abb. 27) bedienen und führt später von diesem das Stickoxyd in ein Eudiometer über.

Die Einwirkung des Ferrochlorids auf Salpetersäure bei Gegenwart freier Salzsäure vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



$$3\,FeCl_2 + NO_3H + 3\,HCl = 3\,FeCl_3 + 2\,H_2O + NO.$$

Das abgelesene Gasvolum an Stickoxyd wird auf das Gasvolum bei 0° und 760 mm Barometerstand nach der Gleichung:

$$V' = \frac{V.(B-t).273}{760.(273+T)}$$

umgerechnet. V bedeutet das abgelesene Gasvolum, B den Barometerstand, t die Tension des Wasserdampfes und T die Temperatur.

Die Tension des Wasserdampfes beträgt bei

10° C =	9,2 mm	17° C =	14,4 mm
11° „ =	9,8 „ „	18° „ =	15,3 „ „
12° „ =	10,5 „ „	19° „ =	16,3 „ „
13° „ =	11,2 „ „	20° „ =	17,4 „ „
14° „ =	11,9 „ „	21° „ =	18,5 „ „
15° „ =	12,7 „ „	22° „ =	19,7 „ „
16° „ =	13,5 „ „		

Da 1 ccm Stickoxydgas bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001343 g wiegt und da 2 Mol. NO (Aeq. = 60,08) 1 Mol. N_2O_5 (Aeq. = 108,08) entsprechen, so wird durch 1 ccm Stickoxydgas bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,002416 g Salpetersäureanhydrid angezeigt.

d. Bestimmung der Phosphorsäure.

Da die Phosphorsäure in der Asche meist an Kalk oder Magnesia gebunden und in vielen Fällen auch Eisen zugegen ist, so lässt sich eine direkte Fällung aus der Auflösung der Asche mit Magnesiagemisch nicht ausführen. Man fällt daher aus der mit verdünnter Salpetersäure bewirkten Lösung der Asche die Phosphorsäure durch Behandeln in der Wärme mit Ammoniummolybdatlösung (s. Reagenzienverzeichnis!), sammelt den körnigen, kanariengelben Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit verdünnter Salpetersäure aus, löst ihn sodann auf dem Filter mit Ammoniak und fällt aus dem Filtrat die Phophorsäure mit Magnesiagemisch aus.

Nach wiederholtem Umschütteln lässt man den Niederschlag sich absetzen und bringt ihn nach 12stündigem Stehen auf ein Filter.

Will man das gefällte Ammonium-Magnesiumphosphat in kürzerer Zeit abfiltrieren, so muss man die Fällung $^1/_2$ bis 1 Stunde mit einem Glasstabe rühren. Das kann man mit Hilfe eines von der Wasserleitung getriebenen Rührwerkes, der sogenannten Rabe'schen Turbine (s. Abb. 28), bewirken.

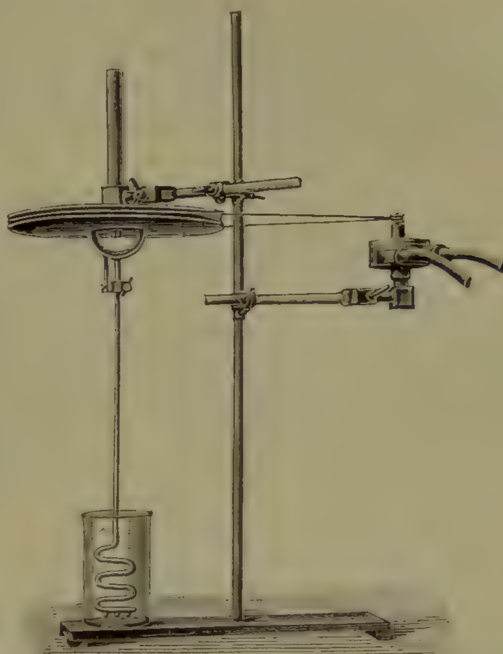


Abb. 28. Rührapparat, angeschlossen an die Rabe'sche Turbine.

In grösseren Laboratorien, in welchen Phosphorsäurebestimmungen häufig ausgeführt zu werden pflegen, verfügt man über Rührapparate, die mehrere Phosphorsäurefällungen gleichzeitig zu rühren ge-

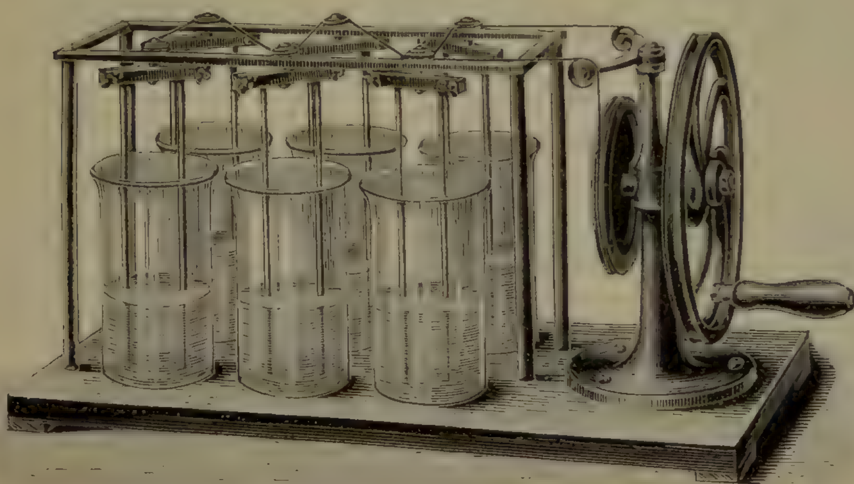


Abb. 29. Rührapparat nach Kaehler und Martini.

statten. Einen solchen Rührapparat veranschaulicht Abb. 29. Derselbe kann mit der Hand getrieben, oder es kann die Kurbel des Triebrades an einen Motor angeschlossen werden.

Das Ammonium-Magnesiumphosphat wird auf einem Filter gesammelt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht und das zurückbleibende Magnesiumpyrophosphat auf Phosphorsäureanhydrid berechnet:

$$1)\ \underbrace{P_2O_7Mg_2}_{222,72} : \underbrace{P_2O_5}_{142} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\ \text{Angewandte Substanz} : x = 100 : y.$$

e. Bestimmung der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure in der Asche oder bei Trinkwasseruntersuchungen in dem Abdampfrückstand des Wassers geschieht nach den in der quantitativen Analyse gebräuchlichen Me-



Abb. 30. Kohlensäurebestimmungsapparate.

thoden, d. h. indem man in geeigneter Weise die Kohlensäure mit Hilfe einer Mineralsäure frei macht und entweder in Apparate leitet, die mit Kohlensäure bindenden Substanzen, wie Kalilauge, gefüllt sind — oder aus der Gewichtsdifferenz vor und nach der

Behandlung mit Mineralsäure die entwichene Menge Kohlensäure ermittelt. Für die erstere Methode kommen der Liebig'sche oder die Geissler'schen Kugelapparate (s. Abb. 30 [1—3]), für die indirekte Methode die bekannten Kohlensäureapparate 4—7 der Abb. 30 in Anwendung.

f. Bestimmung der Borsäure.

Borsäure oder Borax als Conservierungsmittel sind in Milch, Wurst, Bier, Wein beobachtet worden.

Meist begnügt man sich mit dem qualitativen Nachweis der Borsäure in den Aschen. Zu dem Zwecke übergiesst man einen Teil der Asche mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure und zündet ersteren an. Bei Gegenwart von Borsäure brennt der Alkohol mit grüngesäumter Flamme. Über einen besonderen Nachweis von Borsäure in Milch: siehe Übungsbeispiele! Eine quantitative Borsäurebestimmung führt man entweder nach der Gooch-Rosenbladt'schen Methode[1]) durch Verflüchtigung der Borsäure als Borsäure-Methylester oder nach der Marignac-Bodewig'schen Magnesiumborat-Methode[2]) aus.

g. Bestimmung der Kieselsäure.

Über quantitative Kieselsäurebestimmungen vergl. die Werke über Gewichtsanalyse, z. B. Jannasch' Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 203. 1897. Veit & Comp., Leipzig.

h. Bestimmungen von Kalk und Magnesia.

Nach eventueller Abscheidung von Eisen und anderen Metallen mit Schwefelammon, beziehentlich Schwefelwasserstoff aus der mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebrachten Asche oder aus dem der Untersuchung vorliegenden Trinkwasser fällt man aus der mit Natriumacetat versetzten, also essigsauren Flüssigkeit, mit Ammoniumoxalat das Calcium aus, sammelt das Calciumoxalat auf einem Filter, wäscht aus, trocknet und glüht entweder über einer

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 26,18 u. Proceed. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences 1886—1887. S. 167. Siehe auch Jannasch' Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 262 1897. Veit & Comp., Leipzig.

2) Groth's Zeitschr. f. Krystallographie (1883) 8,221 u. N. Jahrb. f. Mineral. (1884) 2,14. Siehe auch Jannasch' Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 263. 1897. Veit & Comp., Leipzig.

Bunsenflamme, wobei Calciumkarbonat hinterbleibt, oder über dem Gebläse, wobei schliesslich Calciumoxyd erhalten wird.

$$1)\ \underbrace{CO_3Ca}_{100} : \underbrace{Ca\,O}_{56} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\ \text{Angewandte Substanz} : x = 100 : y$$

Nach der Ausfällung des Calciums mit Ammoniumoxalat macht man das Filtrat unter vorheriger Hinzufügung von etwas Ammoniumchlorid ammoniakalisch und fällt die Magnesia mit Natriumphosphatlösung aus. Der Niederschlag wird nach 12stündigem Stehen oder unter fleissigem Umrühren nach $\frac{1}{2}$—1 Stunde (s. Phosphorsäurebestimmung) auf einem Filter gesammelt, mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Das zurückbleibende Magnesiumpyrophosphat wird nach folgendem Ansatz auf Magnesia berechnet:

$$1)\ \underbrace{P_2O_7Mg_2}_{222{,}72} : \underbrace{2\,Mg\,O}_{80{,}72} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\ \text{Angewandte Substanz} : x = 100 : y$$

i. Bestimmung von Eisenoxyd, Thonerde, Kali und Natron.

Über diese nur in seltenen Fällen ausgeführten Bestimmungen vergl. die Lehrbücher der quantitativen Analyse, z. B. Jannasch' Praktischen Leitfaden der Gewichtsanalyse 1897. Veit & Comp. Leipzig.

k. Bestimmung von Alaun, Schwerspat, Gyps, Talkum, rotem Bolus.

Da die hier genannten Salze zu künstlicher Beschwerung, beziehentlich zum Färben von Nahrungsmitteln benutzt, deshalb in grösserer Menge diesen hinzugefügt werden, so wird hierdurch der normale Aschengehalt der Nahrungsmittel bedeutend erhöht. Man begnügt sich daher in solchen Fällen damit, die Gesamtmenge Asche zu bestimmen und die Art der Fälschungsmittel qualitativ festzustellen.

Alaun = Aluminium-Kaliumsulfat,
Schwerspat = Baryumsulfat,
Gyps = Calciumsulfat,
Talkum = Magnesiumsilikat,
Roter Bolus = Aluminiumsilikat, Kalk und Eisenoxyd haltend.

Die für den Nachweis dieser Verbindungen in Anwendung

kommenden Methoden sind die der als bekannt vorauszusetzenden qualitativen Analyse.

Der Nachweis und die Bestimmung von giftigen Metallen in Nahrungsmitteln wie **Zink, Kupfer, Blei** geschieht im allgemeinen nach den Grundsätzen der toxikologisch-chemischen Analyse. In einem besonderen Kapitel wird dieser Nachweis erörtert werden.

Übungsbeispiele:

1. **Schwarzer Pfeffer.** 1—2 g Pulver des schwarzen Pfeffers werden im Porzellantiegel verascht. Der Rückstand soll nicht mehr als 6,5 % Asche und 2 % Sand betragen. Man trennt Asche vom Sand durch Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, welche von 8,5 Teilen 6,5 Teile lösen soll.

2. **Schwarzer Thee.** 5—6 g Thee werden im Trockenschrank ausgetrocknet und im Porzellan- oder Platintiegel verascht. Der Aschengehalt soll zwischen 3 und 7 % schwanken. Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure darf höchstens 1 % ungelöst bleiben.

3. **Mehl.** Zur Veraschung gelangt ein Weizenmehl, welches durch Mischen von 1 g Baryumsulfat und 9 g Mehl bereitet worden ist.

Je nach dem Feinheitsgrad des normalen Weizenmehls schwankt der Aschengehalt zwischen 0,5 und 2,5 %. (Das ganze Weizenkorn enthält 2,09 %, Weizenkleie 6,5—8 %.) Beim Veraschen von 1 g eines, wie oben, mit Baryumsulfat verfälschten Mehles würde man daher 0,1045—0,1225 g oder 10,45—12,25 % Rückstand erhalten. In diesem ist das Baryumsulfat dadurch nachzuweisen, dass man den Rückstand mit sulfatfreiem Natriumkarbonat mischt und auf Kohle vor dem Löthrohr stark erhitzt. Der Rückstand, auf eine blanke Silbermünze gebracht und angefeuchtet, ruft einen braunschwarzen Fleck von Silbersulfid hervor. (In dem Weizenmehl ist Schwefelsäure nicht enthalten, in der Weizenkleie bis zu 0,25 %.) Wird der Glührückstand mit wenig verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und diese filtriert, so bewirken einige Tropfen der Flüssigkeit an einem Platindraht in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners gebracht eine Grünfärbung der Flamme, und aus der salzsauren Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure Baryumsulfat aus.

4. **Bier.** In einem Lagerbier soll die Asche und die darin enthaltene Phosphorsäure bestimmt werden.

Zu dem Zweck dampft man 50 ccm Bier in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt sodann bei schwacher Flamme bis zur Verkohlung. Die kohlige Masse wird mit Wasser extrahiert, der kohlige Rückstand auf einem möglichst aschenfreien Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen der Kohle erhitzt man diese in einem

gewogenen, ausgeglühten Tiegel bis zum völligen Weissbrennen, vereinigt den Rückstand mit der wässerigen Lösung, dampft im Wasserbade ab, glüht und wägt nach dem Erkalten.

Man kann den Rückstand nunmehr zur Phosphorsäurebestimmung verwenden, indem man, wie oben unter d. angegeben, verfährt. Zweckmässiger ist es jedoch, eine neue Menge des Bieres zur Phosphorsäurebestimmung zu benutzen und die Veraschung unter Zusatz von Natriumkarbonat vorzunehmen, weil der in organischer Verbindung etwa vorhandene Phosphor beim einfachen Veraschungsprozess teilweise verloren gehen kann. Man führt eine Phosphorsäurebestimmung daher wie folgt aus:

Man dampft 100 ccm Bier unter Zusatz von 0,5 g trockenem Natriumkarbonat im Wasserbade ein, glüht und zieht die Asche mit verdünnter Salpetersäure aus, filtriert und schlägt im Filtrat die Phosphorsäure durch Behandeln mit Ammoniummolybdatlösung in der Wärme nieder (s. oben d.).

In dem gewöhnlichen Lagerbier sind 0,1—0,3% Asche und 0,05—0,1% P_2O_5 enthalten.

5. Milch. In 200 ccm Milch werden 0,5 g Borax gelöst.

20 ccm dieser Milch werden unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure (nach Fleischmann's Vorschlag) in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingetrocknet und über dem Bunsenbrenner langsam verkohlt. Man kocht hierauf die Kohle mit Wasser aus, brennt sie völlig weiss, fügt zum Rückstand den wässerigen Auszug, dampft auf dem Wasserbade ab und glüht vorsichtig.

Die Kuhmilch enthält gegen 0,75% Asche, welche Menge in dem vorliegenden Fall durch die Hinzufügung des Borax eine Erhöhung erfährt.

Den Nachweis von Borax in der Asche führt man, wie S. 43 unter f. angegeben.

Nach Meissl kann man Borsäure, beziehentlich Borax, selbst noch bei einem Gehalt von 0,001—0,002%, auf folgende Weise nachweisen:

100 ccm Milch (man verwende die obige Mischung zu diesem Versuche) macht man mit Kalkmilch alkalisch, dampft ein und verascht. Die Asche wird in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst, von der Kohle durch Filtration getrennt und das Filtrat zur Trockene verdampft, bis die überschüssige Salzsäure verjagt ist. Man befeuchtet nun den Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure und trocknet nach Zusatz von Curcumatinktur das Gemisch auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand erscheint jetzt zinnober- bis kirschrot. Bei dieser Reaktion ist zu beachten, dass auch konzentrierte Salzsäure mit Curcumatinktur eine kirschrote Färbung giebt, die aber auf Wasserzusatz verschwindet und beim Eintrocknen in braun übergeht.

6. Fleisch. 10 g gehackten Rindfleisches werden verascht und in der Asche der Chlorgehalt bestimmt (s. oben a.).

Der Aschengehalt des Muskelfleisches liegt zwischen 0,8—1,8%, der normale Chlorgehalt schwankt zwischen 0,01—0,07%.

7. Trinkwasser. Es sei der Salpetersäuregehalt in einem Wasser zu bestimmen. Man bereite sich zu dem Zweck eine Lösung von 0,1 g Kaliumnitrat, 0,3 g Natriumkarbonat, 0,2 g Natriumsulfat und 0,1 g Kaliumchlorid in 1 l Wasser.

Das Wasser wird auf dem Wasserbade abgedampft und aus dem Rückstande nach dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren (siehe oben!) Stickoxyd entwickelt.

Auf 0° und 760 mm Barometerstand berechnet, wird die aus 0,1 g Kaliumnitrat erhältliche Volummenge Stickoxydgas theoretisch 22,1 ccm betragen.

8. Butter. Um Fette zu veraschen, werden diese durch Erhitzen zum Entflammen gebracht, und nach Abbrennen des Fettes wird der kohlige Rückstand bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Da beim Abbrennen des Fettes in einem Porzellantiegel durch das heftige Sieden des flüssigen Fettes die Gefahr des Übersteigens über den Tiegelrand vorliegt, oft auch durch den Wassergehalt des Fettes ein Umherspritzen geschieht, so hat Delecoeullerie empfohlen, wie folgt zu verfahren: In das bei mässiger Wärme geschmolzene Fett steckt man ein aschenfreies Filter, so dass die Spitze herausragt, und zündet diese an. Auch Fette mit 20% Wassergehalt sollen auf diese Weise ohne jedes Spritzen ruhig verbrennen.

Der Aschengehalt der Butter richtet sich nach der Grösse des in vielen Gegenden üblichen Zusatzes von Kochsalz. In der natürlichen Butter sind nur 0,02% Salze enthalten. In der gesalzenen Butter ist ein Kochsalzgehalt bis zu 15% beobachtet worden.

IV. Bestimmung von Stickstoffsubstanz.

Für die Wertbestimmung eines Nahrungsmittels ist die Ermittelung seines Eiweissgehaltes unerlässlich. Es giebt jedoch zur Zeit noch keine Methoden, die mit Leichtigkeit und Genauigkeit den Eiweissgehalt als solchen in Nahrungsmitteln zu bestimmen gestatten. Das hängt in gewissem Grade damit zusammen, dass es sehr verschiedene Formen von Eiweiss giebt, die schwierig zu trennen sind.

Die Eiweissstoffe sind sämtlich durch einen Stickstoffgehalt ausgezeichnet, und da die verschiedenen Formen der Eiweissstoffe einen nur innerhalb geringer Grenzen schwankenden Stickstoffgehalt, ca. 16%, aufweisen, so liegt in der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eines Nahrungsmittels der Weg vorgezeichnet, den Eiweissgehalt jenes zu ermitteln.

Man ist darin übereingekommen, durch Multiplikation der Stickstoffzahl mit 6,25 (weil $6{,}25 \times 16 = 100$) die so erhaltene Menge als auf Eiweiss bezüglich anzunehmen.

Voraussetzung zu dieser Art der Eiweissbestimmung ist natürlich, dass Stickstoff sich nur in organischer Bindung, also im Eiweissmolekül befindet. Neben dem Eiweiss ist aber in vielen Nahrungsmitteln Stickstoff auch im Molekül anorganischer Salze, z. B. in Nitraten und Ammoniumverbindungen, sowie auch in Form von alkaloidartigen Körpern enthalten. Will man daher durch die Bestimmung des Stickstoffs den Eiweissgehalt eines Nahrungsmittels feststellen, so muss man sich zuvor überzeugen, dass Stickstoff sich nicht in anderer Bindung in dem Nahrungsmittel befindet. Enthält dieses Stickstoff z. B. in Form anorganischer Salze oder alkaloidartiger Körper, so muss eine Stickstoffbestimmung derselben gesondert einhergehen. Aus der Differenz des Gesamtstickstoffs und des der stickstoffhaltigen Nichteiweisskörper erfährt man dann den Stickstoffgehalt, der sich auf die Eiweisskörper bezieht.

Da es sich bei der Stickstoffbestimmung von Eiweiss um organisch gebundenen Stickstoff handelt, so kommen hierfür die Methoden in Anwendung, die man aus der allgemeinen Analyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen kennt.

Das sind 1) die Methode Will-Varrentrapp's und 2) die Dumas'. Neben diesen Methoden hat sich in der Neuzeit ein besonders für Stickstoffbestimmungen in Nahrungsmitteln anwendbares und nach seinem Autor Kjeldahl „Kjeldahl'sche Methode" genanntes Verfahren der Stickstoffbestimmung herausgebildet, das die beiden älteren Methoden in der Nahrungsmittelanalyse nahezu völlig verdrängt hat.

Das Kjeldahl'sche Verfahren beruht darauf, dass stickstoffhaltige organische Substanz durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart oxydierender Mittel eine derartige Veränderung erleidet, dass der Stickstoff in Ammoniak übergeführt, dieses von der Schwefelsäure als Ammoniumsulfat gebunden und im Zerstörungskolben zurückgehalten wird. Durch Uebersättigen der schwefelsäurehaltigen Ammoniumsulfatlösung mit Natronlauge wird das Ammoniak frei gemacht und durch Abdestillieren in vorgeschlagene volumetrische Säure geleitet.

Die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl'schen Methode gestaltet sich, wie folgt:

Man verwendet 1—2 g von pulverförmigen Stoffen und die gleiche Menge der als Rückstand durch Abdampfen von breiartigen oder flüssigen Substanzen im Hoffmeister'schen Schälchen erhaltenen

Körper. Die breiartigen oder flüssigen Stoffe dampft man am besten unter Zugabe von etwas gebranntem Gyps ein.

Den Trockenrückstand bringt man in einen mit langem Halse versehenen Rundkolben von schwer schmelzbarem Kaliglase und giebt auf die Substanz 20 ccm einer Schwefelsäure, die durch Mischen von 3 Raumteilen reiner, besonders ammoniumsalzfreier konzentrierter Schwefelsäure und 2 Raumteilen reiner, rauchender Schwefelsäure bereitet ist. An Stelle dieses Gemisches wird auch ein solches aus 160 Teilen reiner, konzentrierter Schwefelsäure, 40 Teilen reiner rauchender Schwefelsäure und 20 Teilen Phosphorsäureanhydrid empfohlen. Man durchmischt die Substanz mit dem Schwefelsäuregemisch durch Hin- und Herbewegen des Kölbchens auf das sorgfältigste. Besonders bei mehlartigen Substanzen hat man darauf zu achten, dass keine trockenen Klümpchen in dem Gemisch suspendiert bleiben, da in diesem Falle bei dem nachfolgenden Erhitzen stickstoffhaltige Substanzen sich leicht verflüchtigen können und so dem Nachweise entgehen.

Ist die Durchmischung der Substanz mit der Schwefelsäure erfolgt, so giebt man noch einen Tropfen metallisches Quecksilber hinzu und erwärmt den Kolben, den man mit dem Halse etwas geneigt stellt und mit einer gestielten Glaskugel locker verschlossen hat, auf einem Drahtnetz oder in einer mit Asbest ausgekleideten eisernen Schale zunächst über kleiner Flamme $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Dann steigert man die Temperatur durch Vergrössern der Flamme bis zum leisen Sieden der Schwefelsäure und erhitzt so lange, bis der anfänglich schwarze Kolbeninhalt sich vollkommen aufgehellt und eine meist hellgelbe Farbe angenommen hat. Die Flüssigkeit muss, wenn die Zerstörung der organischen Substanz beendet ist, wozu meist 5—6 Stunden erforderlich sind, völlig klar sein.

Man lässt nunmehr erkalten, bringt die Flüssigkeit in einen ca. 500—600 ccm Rundkolben, der gegen 200 ccm destilliertes Wasser enthält und spült mit ca. 50 ccm die gestielte Glaskugel und den Zerstörungskolben nach. Man kann auch einen Zerstörungskolben von 500—600 ccm Inhalt verwenden und nach dem Erkalten in diesem das Verdünnen mit Wasser vornehmen. Man hat dann ein Umspülen der Flüssigkeit, wodurch sich kleine Fehler nicht vermeiden lassen, nicht nötig.

Zu dem erkalteten Gemisch im 500—600 ccm Kolben setzt man nun schnell 80 ccm Natronlauge vom spezifischen Gewicht 1,35

(31—32 % NaOH haltend) und so viel Schwefelkaliumlösung (40 g Schwefelleber in 1 Liter Wasser gelöst), dass das Quecksilber als Schwefelverbindung gefällt wird. Hierzu sind gegen 25 ccm Schwefelkaliumlösung erforderlich. Nach weiterer Zugabe von einigen Körnchen feinen Zinkpulvers verschliesst man schnell den Destillationskolben mit dem Destillationsrohr (s. Abb. 31).

Der auf der Kolbenmündung sitzende Teil des Destillationsrohrs ist gebaucht, und in den Bauch ragt das seitlich gebogene Mündungsstück des Ableitungsrohrs. Hierdurch wird vermieden,

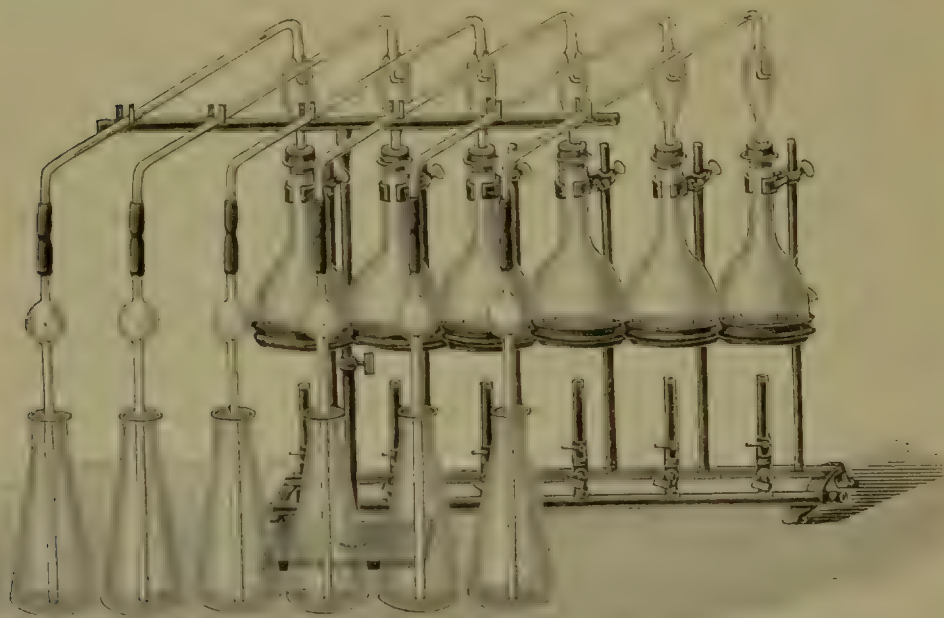


Abb. 31. Anordnung von 6 Destillierkolben und dazu gehörigen Destillationsvorrichtungen, um das nach dem Kjeldahl'schen Verfahren der Stickstoffbestimmung aus organischen Substanzen erhaltene Ammoniak abzudestillieren.

dass etwa aufspritzende Natronlauge mit in das Destillat gelangt. In einfacherer Weise erreicht man denselben Zweck, wenn man den Destillationskolben mit einem zunächst rückwärtsgebogenen Rohr versieht, das in das Destillationsrohr einmündet, wie es Abb. 32 veranschaulicht. Das Destillationsrohr ist mittels eines Gummischlauchstückes mit einer Kugelröhre verbunden und diese taucht in in einem Erlenmeyerkolben von ca. 250 ccm Inhalt befindliche 50 ccm $^1/_4$ Normalschwefelsäure nur wenig ein. Abb. 31 veranschaulicht eine Vereinigung von 6 Destillierkolben und den dazu gehörigen Destillationsvorrichtungen. Zur Abkühlung des ammoniakhaltigen

Wasserdampfes genügt Luftkühlung. Man destilliert bei kleiner Flamme ca. 100 ccm Flüssigkeit ab und titriert die durch Ammoniak nicht gebundene Schwefelsäure unter Benutzung von Kochenilletinktur als Indikator mit $^1/_4$ Normalnatronlauge zurück.


Abb. 32. Kolben mit einfachem Aufsatzrohr zum Abdestillieren von Ammoniak.

Die Berechnung des Stickstoffgehaltes, bez. der Eiweisssubstanz geschieht, wie folgt:

Gesetzt, es wären 1,0 g Brot nach dem Kjeldahl'schen Verfahren zerstört worden. Zum Zurücktitrieren der vorgeschlagenen 50 ccm $^1/_4$ Normalschwefelsäure hätte man 47 ccm $^1/_4$ Normalnatronlauge gebraucht. So beziehen sich 50 — 47 ccm = 3 ccm auf Ammoniak, bez. Stickstoff.

Durch 1 ccm einer $^1/_4$ Normalschwefelsäure werden, da Stickstoff das Atomgewicht rund 14 besitzt, $\frac{0,014}{4}$ = 0,0035 g Stickstoff angezeigt, durch 3 ccm daher = 0,0035 × 3 = 0,0105 g N.

In 1,0 g Brot konnten 0,0105 g N, in 100 g daher 1,05 g N nachgewiesen werden. Rechnet man diese Zahl durch Multiplikation mit 6,25 auf Eiweiss um, so hat man in dem vorliegenden Brot 1,05 × 6,25 = 6,5625 % Eiweiss, bez. Stickstoffsubstanz ermittelt.

Enthält ein Nahrungsmittel ausser Eiweissstickstoff noch andere stickstoffhaltige Bestandteile in beträchtlicherer Menge, so bestimmt man in diesem, aber auch nur in diesem Fall den Eiweissstickstoff nach gesondertem, von Stutzer angegebenem Verfahren.

Man übergiesst 1—2 g der betreffenden, durch ein 1 mm Sieb geriebenen Substanz in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 0,3 bis 0,4 g aufgeschlämmtem Cuprihydroxyd. Bei stärkemehlhaltigen Substanzen erwärmt man diese nach dem Übergiessen mit Wasser zuvor im Wasserbad 10 Minuten lang.

Das Cuprihydroxyd wird in haltbarer Form nach Stutzer wie folgt bereitet: 100 g krystallisierten Cuprisulfats löst man in 5 l Wasser und versetzt mit 2,5 g Glycerin. Das aus dieser Lösung mit verdünnter Natronlauge abgeschiedene Cuprihydroxyd wird abfiltriert, durch Anreiben mit Wasser, welches auf 1 l 5 g Glycerin enthält, aufgeschlämmt, und durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren das Alkali-, beziehentlich Natriumsulfat entfernt. Den Filterrückstand verreibt man mit Wasser, das 10 % Glycerin enthält, und ver-

dünnt die Masse soweit mit Wasser, dass sie sich mit einer Pipette gut aufsaugen lässt. Diese Masse wird in gut verschlossenen Flaschen im Dunklen aufbewahrt. Den Gehalt des Breis ermittelt man durch Eindunsten und Glühen eines abgemessenen Volums.

Ist die mit Cuprihydroxyd versetzte Flüssigkeit erkaltet, so filtriert man durch ein Filter von schwedischem Filtrierpapier (der Stickstoffgehalt eines solchen ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann), wäscht den auf das Filter gebrachten Rückstand mit Wasser aus und zerstört ihn noch feucht samt Filter nach dem Kjeldahl'schen Verfahren.

Liegen an phosphorsauren Alkalien reiche Substanzen vor, bei welchen neben Cupriphosphat freies, Eiweiss lösendes Alkali entstehen kann, so fügt man der Abkochung vor dem Zusatz von Cuprihydroxyd etwas Alaunlösung hinzu. Hierdurch werden die gelösten Phosphate unter Bildung unlöslicher phosphorsaurer Thonerde zersetzt.

Der auf diese Weise ermittelte Stickstoffgehalt ist der in den Eiweissstoffen enthaltene, während aus der Differenz des Gesamtstickstoffs und des letzteren derjenige Stickstoff berechnet werden kann, der sich auf Nichteiweissverbindungen bezieht.

Um die letzteren näher zu charakterisieren, verfährt man nach der von R. Sachsse angegebenen Methode.

Siehe darüber Königs menschliche Nahrungs- und Genussmittel. III. Auflage. Bd. II, S. 17. Verlag von Julius Springer-Berlin, 1893.

Zur Bestimmung des unverdaulichen Nukleïns neben dem verdaulichen Eiweiss bedient man sich des von Stutzer angegebenen Verfahrens. Zu dem Zwecke extrahiert man 2 g der sehr fein gepulverten Substanz zunächst im Soxhlet-Apparat mit Äther, um das Fett abzuscheiden, trocknet den entfetteten Rückstand und bringt ihn in ein $\frac{1}{2}$ Liter fassendes Becherglas. Man übergiesst das Pulver mit 250 ccm Magensaft und lässt damit bei 37—40° C. 12—24 Stunden lang in Berührung, indem man in den ersten 6—8 Stunden und zwar in Zwischenräumen von je einer Stunde je 2,5 ccm einer 10prozentigen Salzsäure unter Umrühren hinzufügt. Die Masse wird nach beendigter Digestion am besten durch ein Asbestfilter filtriert: man legt in einen Glastrichter einen Platinconus, darauf grobfaserigen und zuletzt geschlämmten feinen Asbest und giesst auf diesen die zu filtrierende Masse. Man kann auch das Filtrat unter Benutzung der Saugpumpe abziehen.

Der mit etwas Wasser abgespülte Rückstand auf dem Asbestfilter wird nun nebst diesem mit 100 ccm alkalischem Pankreassaft in ein Becherglas gespült und damit 6 Stunden bei 37—40° C. unter häufigerem Umrühren digeriert. Sodann wird filtriert, der Filterrückstand mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und darin der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Dieser, der sogenannte Nukleïnstickstoff, von der Gesamtmenge Stickstoff subtrahiert, ergiebt die für verdauliches Eiweiss in Rechnung zu stellende Stickstoffmenge.

Herstellung des Magensaftes: Die abgelöste Schleimhaut eines frischen, mit kaltem Wasser abgewaschenen Schweinemagens wird in kleine Stücke geschnitten und mit 5 l Wasser und 100 ccm Salzsäure (10 g HCl enthaltend) übergossen. Zur Konservierung des Saftes fügt man 25 g Salicylsäure hinzu. Nach dreitägigem Stehenlassen an einem kühlen Orte koliert man die Masse durch ein Flanelltuch und filtriert. In gut verschlossener Flasche hält sich die Flüssigkeit mehrere Monate lang wirksam.

Herstellung des Pankreassaftes: Rinderpankreas wird von Fett möglichst befreit, zerkleinert, mit Sand verrieben, und nach eintägigem Liegen an der Luft werden je 1000 g mit 3 l Kalkwasser und 1 l Glycerin vom spezifischen Gewicht 1,23 unter häufigerem Umschütteln fünf Tage stehen gelassen. Man presst ab, erwärmt die kolierte Flüssigkeit zwei Stunden lang auf 37—40° C. und filtriert. Die Flüssigkeit wird, mit einigen Tropfen Chloroform versetzt, in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Für den obigen Verdauungsversuch werden 250 ccm der Flüssigkeit mit 750 ccm Sodalösung vermischt, in welchen 5 g wasserfreies Natriumkarbonat enthalten sind. Die Mischung bleibt im Wasserbade bei 37—40° C. zwei Stunden stehen und wird sodann filtriert. — Es ist ratsam, die letztere Flüssigkeit für jeden Verdauungsversuch frisch zu bereiten.

Übungsbeispiele:

1. Brot. Ein Stück Roggen- oder Weizenbrot wird in kleine Stücke geschnitten (Krume sowohl wie Rinde) und hiervon 1—2 g nach dem Kjeldahl'schen Verfahren auf Stickstoffgehalt untersucht.

Nach König hat gröberes Weizenbrot 6,15%, feineres Weizenbrot 7,06%, Roggenbrot 6,11%, Pumpernickel 7,59% Stickstoffsubstanz.

2. Nestlé's Kindermehl. a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz. b) Bestimmung des verdaulichen Eiweisses. c) Bestimmung des unverdaulichen Eiweisses oder Nukleïns.

a) wird ausgeführt nach der Kjeldahl'schen Methode. b) und c) werden nach der oben angegebenen Stutzer'schen Methode ermittelt.

Die Gesamt-Stickstoffsubstanz beträgt im Nestléschen Kindermehl ca. 10%, das Verhältnis von verdaulichem Eiweiss zu unverdaulichem oder Nukleïn nach Stutzer 91,68% zu 4,10%.

3. **Milch.** a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz b) Bestimmung des Caseïns, Albumins und Lactoproteïns.

a) Zur Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz lässt man 20 ccm der gut durchmischten Milch auf 20 ccm des Schwefelsäuregemisches zur Kjeldahl-Bestimmung fliessen, durchmischt unter Umschütteln und erwärmt zunächst auf dem Wasserbade, dann über kleiner Flamme unter den oben angegebenen Bedingungen bis zur vollendeten Zerstörung der organischen Substanz. Zweckmässiger noch trocknet man die 20 ccm Milch nebst etwas Gyps in dem Zerstörungskolben auf dem Wasserbade ein und giebt nun erst das Schwefelsäuregemisch hinzu. Nach beendigter Zerstörung destilliert man das Ammoniak in der oben beschriebenen Weise ab.

b) **Zur Trennung des Caseïns, Albumins und Lactoproteïns** benutzt man die Eigenschaft des Caseïns, aus schwach essigsaurer Lösung schon bei gegen 40° C. gefällt zu werden, während das Albumin erst bei Siedehitze aus einer solchen Lösung niedergeschlagen und das peptonisierte Eiweiss, das Lactoproteïn, überhaupt nicht gefällt wird.

Die Ausführung dieser Trennungsmethode gestaltet sich, wie folgt:

20 ccm der gut durchmischten Milch werden mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und auf höchstens 40° C. im Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz weniger Tropfen Essigsäure scheidet sich das Caseïn in dicken Flocken ab. Das Coagulum wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und mit lauwarmem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und zur Bestimmung von Albumin und Lactoproteïn zurückgestellt. Das feuchte Caseïn wird nun auf dem Filter mit Alkohol übergossen, indem man mittels eines Glasstäbchens eine gleichmässige Zerteilung vorsichtig bewirkt. Nach Abtropfen der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit beseitigt man mit Äther das vom Caseïn eingeschlossene Fett. Hierauf trocknet man bei 100° C. und wägt.

Das oben erhaltene Filtrat wird über freier Flamme vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, worauf sich das Albumin abscheidet. Dieses wird, wie das Caseïn, auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Das nach dem Auswaschen des gefällten Albumins mit Wasser erhaltene Filtrat wird unter Zusatz von Gyps im Hoffmeister'schen Schälchen zur Trockene eingedampft, der Rückstand nebst Schale zerrieben und nach dem Kjeldahl'schen Verfahren auf Stickstoff untersucht. Die erhaltene Zahl wird in bekannter Weise mit 6,25 multipliziert und zeigt so den Gehalt an Lactoproteïn an.

Die Gesamt-Stickstoffsubstanz der Kuhmilch giebt König auf Grund von 800 Analysen im Mittel zu 3,55% an. Hiervon entfallen auf das Caseïn 3,02%, auf Albumin und Lactoproteïn 0,53%.

4. Käse. a) Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz, b) des Caseïns.

a) Die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs erfolgt nach dem Kjeldahl'schen Verfahren in üblicher Weise. Zur Untersuchung genügt 0,5 g Käse.

b) Der Käse wird mit Wasser zu einer dünnen Flüssigkeit angerieben (auf 1 g Käse ca. 100 g Wasser) und aus der so erhaltenen Suspension das Caseïn nach dem unter 3 b beschriebenen Verfahren gefällt.

V. Fettbestimmung.

Unter Fett wird das im Pflanzen- wie im Tierreich weit verbreitete und daraus im flüssigen, halbfesten oder bei gewöhnlicher Temperatur festen Zustande vorkommende Gemisch der Triglyceride verschiedener Fettsäuren, bez. ungesättigter Säuren verstanden. Die Fette gehören zu den wichtigsten Nährstoffen. Ihre quantitative Bestimmung in den Nahrungsmitteln ist daher von grosser Wichtigkeit für die Wertschätzung solcher.

Da die Fette ohne Ausnahme von Äther leicht gelöst werden, so benutzt man diesen zur Isolierung jener, indem man das betreffende Material in geeigneten Apparaten kalt oder warm mit Äther extrahiert. In dem Pflanzen- oder Tiermaterial finden sich aber neben dem Fett noch andere ätherlösliche Bestandteile, so dass in diesen Fällen von dem Äther nicht nur das Fett aufgenommen wird, sondern auch andere Körper in den Äther übergehen, die beim Verdampfen des letzteren auf dem Wasserbade dem Fettrückstande beigemengt bleiben und als Fett mitgewogen werden.

Wenn man also eine Fettbestimmung dadurch ausführt, dass man die Substanzen mit Äther extrahiert und den Abdampfrückstand der ätherischen Lösung als Fett bezeichnet, so begeht man in vielen Fällen einen Fehler. Da jedoch die ätherlöslichen Fremdbestandteile fast überall, wo sie vorhanden sind, hinsichtlich ihrer Menge gegenüber dem Fett erheblich zurücktreten, so ist man dahin übereingekommen, das durch Äther Extrahierbare als Fett zu bezeichnen. Richtiger wäre es — und das geschieht auch von einigen Seiten — den Rückstand der Ätherlösung als Ätherextrakt zu kennzeichnen.

Zur Extraktion der Nahrungsmittel mit Äther kommen verschiedene Apparate in Anwendung, von denen die wichtigsten nachfolgend abgebildet und erläutert sind.

Für Fettextraktionen hat sich der Apparat nach Soxhlet (Abb. 33) am meisten eingebürgert. In den weiteren Teil des Apparates bringt man die zu extrahierende Substanz in Filtrierpapier eingeschlagen und zu einer Patrone geformt und setzt mittels eines durchbohrten Stopfens den Apparat auf ein teilweise mit Äther gefülltes Kölbchen. Erwärmt man dieses auf dem Wasserbade, so verflüchtigt sich der Äther, nimmt seinen Weg durch das weitere Umhüllungsrohr, dann links an dem Apparat hinauf und gelangt in einen auf die weite Öffnung oben aufgesetzten, gut schliessenden Rückflusskühler. Man benutzt hierzu meist den Kugelkühler der Abb. 34.


Abb. 33. Extraktionsapparat nach Soxhlet.

Der Äther verdichtet sich und tropft in den weiteren Raum des Soxhlet-Apparates, worin sich die zu extrahierende Substanz befindet, zurück. Der mit Fett beladene Äther wird, sobald er die Höhe des rechts seitlich aufgebogenen dünnen Glasrohres überschritten hat, durch dieses, welches eine Heberwirkung äussert, in den Kolben zurückgeleitet. Während nun neue Mengen Äther verflüchtigt werden und mit der Substanz in Berührung kommen, findet nach und nach eine vollkommene Extraktion jener statt. Dampft man schliesslich die im Kolben befindliche ätherische Fettlösung auf dem Wasserbad ab, so hinterbleibt das Fett. Es wird bei 100° im Trockenschrank völlig ausgetrocknet und nach dem Erkalten gewogen.


Abb. 34. Kugelkühler.

Abb. 35 zeigt einen auf ein Wasserbad mit konstantem Niveau gesetzten und mit einem Kugelkühler versehenen Soxhlet-Apparat. Durch Aufwärts- oder Abwärtsverschiebung des in einer weiteren Blechhülle steckenden Glasrohres *a* lässt sich das Niveau des Wasserstandes im Kochgefässe erhöhen oder erniedrigen. Der Überschuss des bei *c* einlaufenden Wassers wird durch das Rohr *a* fortgeleitet, so dass das Niveau in dem Bade stets das gleiche bleibt. Da die Ätherextraktion in dem Soxhlet-Apparat eine kontinuierliche ist, so bedarf der Apparat, nachdem er beschickt

und auf den Wärmegrad, den das Wasser haben soll, eingestellt ist, weiter keiner Beaufsichtigung. Man extrahiert in der Regel zwei Stunden lang.

Abb. 36 zeigt eine Anordnung von drei Soxhlet-Apparaten, von denen der mittlere mit einem Kugelkühler, die beiden anderen mit Liebig'schen Kühlern versehen sind, deren innere Verdichtungsröhren kugelig aufgebaucht sind.

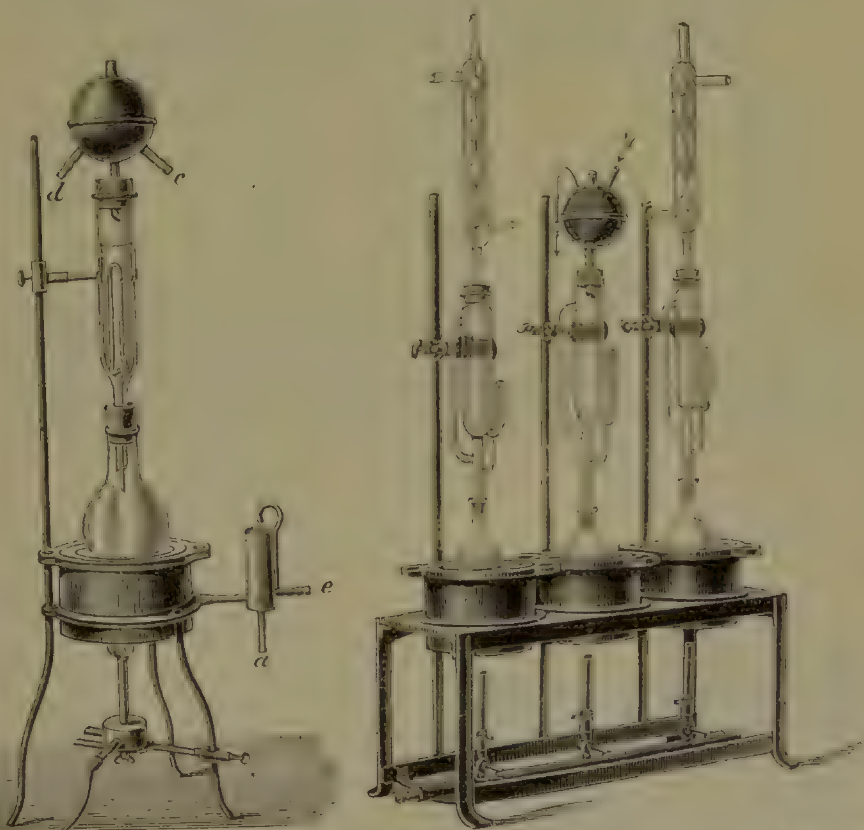


Abb. 35. Soxhlet-Apparat. Abb. 36. Anordnung von drei Soxhlet-Apparaten.

In Abb. 37 ist eine Vereinigung von Extraktionsapparaten wiedergegeben, deren Kühler in einem gemeinsamen Kühlgefäss sich befinden. Die Ätherkölbchen werden auf Drahtnetzen durch kleine Flämmchen erhitzt. Die Extraktionsgefässe bestehen einfach in weiten, unten sich verjüngenden Glasrohren. Die zu extrahierende Substanz befindet sich in einer in das Glasrohr eingesenkten, für Äther durchlässigen Hülle von Asbest, und diese ruht auf einer kleinen Spirale in dem verjüngten Teil des Glasrohres.

Ein dem Soxhlet-Apparat nachgebildeter, von Lehmann konstruierter Extraktionsapparat zum Extrahieren voluminöser Sub-

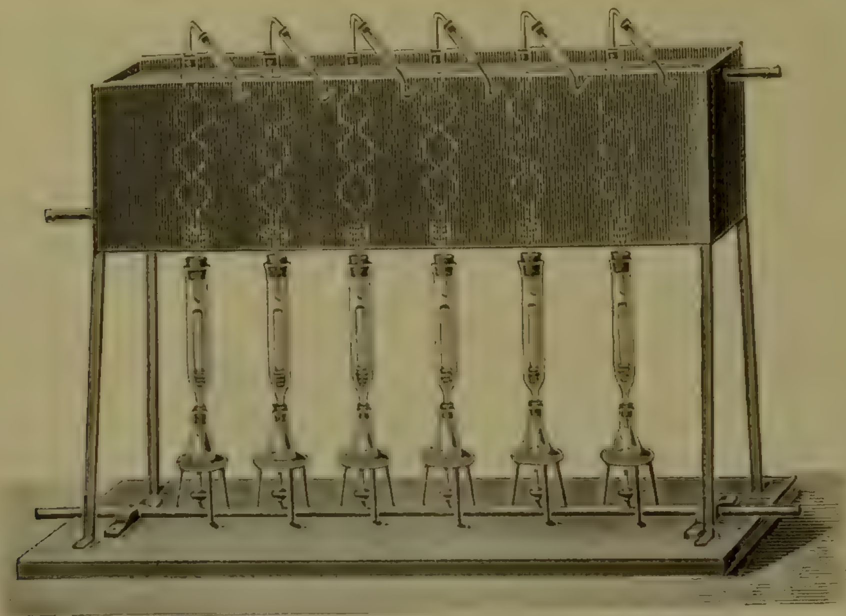


Abb. 37. Anordnung von Apparaten für Ätherextraktionen.

stanzen, wie Baumwolle, Wolle u.s.w. ist in Abb. 38 wiedergegeben.

Auch der dem Soxhlet ähnliche Extraktionsapparat nach Frühling, dessen Konstruktion Abb. 39 erläutert, wird hier und dort in Gebrauch gezogen.

Als zweckmässig, besonders für Extraktionen grösserer Mengen, sei es mit Äther, Chloroform, Alkohol oder anderen Flüssigkeiten, kann der in Abb. 40 erläuterte Extraktionsapparat nach Drechsel bezeichnet werden. Schliesslich mag noch des Extraktionsapparates von Gerber (Abb. 41) gedacht sein, dessen Konstruktion aus dem Bilde leicht verständlich ist.



Abb. 38. Extraktionsapparat nach Lehmann.

Abb. 39. Extraktionsapparat nach Frühling.

Das Abdampfen der Ätherfettlösung geschieht meist, indem

man die Lösung aus dem Kölbchen in ein Becherglas oder zweckmässiger, um das Überkriechen der Ätherfettlösung beim Erwärmen zu verhindern, in ein Erlenmeyerkölbchen mit weitem Hals giesst und den Äther auf dem Wasserbade frei verdunstet. Das kann aber nur geschehen, wenn, wie es in der Regel der Fall, es sich um kleine Mengen Äther handelt. Man kann natürlich auch den Äther abdestillieren. Für diesen Zweck sind besondere Apparate konstruiert, wie ein solcher durch Abb. 42 erläutert ist. Die Abflussröhren münden in eine gemeinschaftliche Kühlröhre. Man kann ferner auch die Kölbchen, die, mit Äther beschickt, zur Extraktion verwendet wurden, vorher wägen und nach Abdunsten des Äthers dieselben Kölbchen, ohne umzufüllen, im Trockenschrank bei 100° eine Stunde lang austrocknen und das Gewicht erneut feststellen. Die Gewichtsvermehrung bezieht sich dann auf das extrahierte Fett. Da es sich jedoch nicht immer vermeiden lässt, dass kleine Anteile der Substanz mit in das Ätherextrakt gelangen, so muss man die Ätherlösung vor dem Verdunsten des Äthers durch ein mit Äther angenässtes Filter filtrieren, mit Äther gut nachwaschen und nun erst die Lösung verdunsten. Die Verwendung eines zweiten Gefässes ist daher meist nicht zu umgehen.

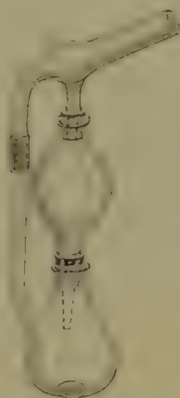


Abb. 40. Extraktionsapparat nach Drechsel.



Abb. 41. Extraktionsapparat nach Gerber.

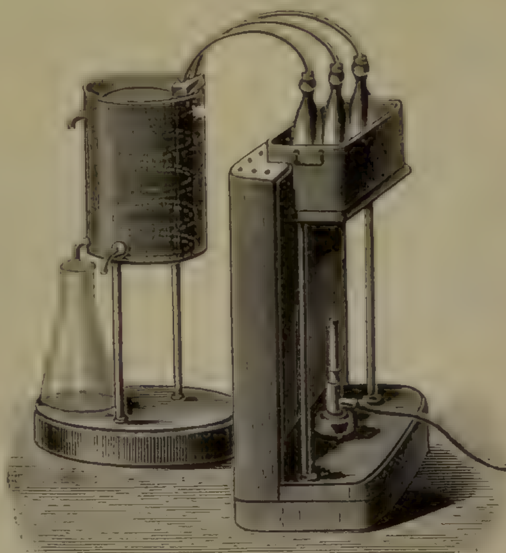


Abb. 42. Destillationsapparat zum Abdestillieren des Ätherextraktes.

Übungsbeispiele:

1. **Erbsenmehl oder Bohnenmehl.** 10 g werden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert und der Abdampfrückstand der Ätherlösung bei 100° im Trockenschrank 1 Stunde lang ausgetrocknet. Normalgehalt des Erbsenmehls 2,01 %, des Bohnenmehls 2,13 % Fett.

2. **Sog. entfetteter Cacao.** 5 g Cacao, am besten mit Sand gemischt, werden im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert.

Die teilweise entfetteten Cacaosorten des Handels enthalten nach König 20—34 % Fett.

3. **Schokolade.** 5 g Schokolade werden mit der gleichen Gewichtsmenge Sand verrieben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Fettgehalt: 21—25 %.

4. **Fleischextrakt.** 5—10 g eines festen, mit Wasser aufgeweichten oder 10—20 g eines flüssigen Präparates werden mit ausgeglühtem Seesand in einem Hoffmeister'schen Glasschälchen im Wasserbade eingetrocknet. Man zerreibt hierauf die Masse nebst dem Schälchen und bringt das ganze in die Extrahierhülse. Die im Mörser anhängenden Substanzteilchen verreibt man mit etwas ausgeglühtem Sande und vereinigt diesen mit der ganzen Masse. Die Extraktion erfolgt sodann, wie oben angegeben.

Der Fettgehalt eines guten Fleischextraktes soll höchstens bis 1,5 % betragen. Manche Fleischextraktsorten sind völlig fettfrei.

5. **Milch.** 20 ccm Milch werden mit 10 g ausgeglühtem Sand und 1 g gebranntem Gyps in einem Hoffmeister'schen Schälchen im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in der unter 4 (Fleischextrakt) angegebenen Weise verrieben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Die Vollmilch der Kuh enthält 2,5—4,0 % Fett.

Über sonstige Fettbestimmungsmethoden der Milch siehe den besonderen Teil.

6. **Butter.** 5 g Butter werden in ein mit ausgeglühtem Sand unter Zusatz von etwas Gyps gefülltes Hoffmeister'sches Schälchen gegeben. Dieses wird auf ein Wasserbad gesetzt, damit das Butterfett schmilzt und in das Sand-Gypsgemisch einziehen kann, die gleichmässige Durchmischung hiermit eventuell noch durch Umrühren mit einem Glasstäbchen befördert, nach dem Erkalten das Ganze zerrieben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert.

Die Milchbutter enthält ca. 80 %, die Rahmbutter ca. 84 % Fett. Da der Wassergehalt der Butter zwischen 14 und 16,5 % schwankt, so beträgt der Fettgehalt in der Trockensubstanz der Milchbutter ca. 95,75 %, der Rahmbutter ca. 97,3 %.

VI. Bestimmung der Jodzahl der Fette.

Die Fette bestehen der Hauptsache nach aus wechselnden Mengen Triglyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure. Von diesen gehört die letztgenannte Säure zu den ungesättigten Säuren, d. h. sie enthält in ihrem Molekül doppelt gebundene Kohlenstoffatome. Zufolge dieser Eigenschaft vermag die Ölsäure unter Aufhebung der Doppelbindung Halogenatome anzulagern. Dieses Verhalten ist für eine annähernde quantitative Ölsäurebestimmung in Fetten zur Charakterisierung dieser nutzbar gemacht worden. Da nun aber nicht in allen Fetten nur Ölsäure als ungesättigte Säure, sondern auch z. B. der Leinölsäurereihe angehörende ungesättigte Säuren auftreten, so hat man als Grundlage der Beurteilung das Halogenabsorptionsvermögen eines Fettes ohne Rücksicht auf die Art der betreffenden ungesättigten Säure angenommen und als Halogen das Jod hierzu in Vorschlag gebracht. Während Chlor und Brom meist direkt an ungesättigte Säuren sich anzulagern vermögen, ist das beim Jod nicht der Fall. Hierzu ist ein Jodüberträger nötig, als welcher Quecksilberchloridlösung in Anwendung kommt. Die Bestimmung des Jodadditionsvermögens oder der Jodzahl der Fette wurde von v. Hübl[1]) ausgearbeitet.

Die Hübl'sche Jodzahl drückt die von einem Fette absorbierte Jodmenge in Prozenten des angewandten Fettes aus.

Bei der Ausführung dieser Methode[2]), die nachfolgend eingehend erörtert ist, muss sorgfältiges Arbeiten beobachtet werden, da schon sehr geringe Ablesungsfehler die Jodzahl um 0,5—1 % verschieben können. Zum Abmessen der Lösungen sind daher genau kalibrierte Pipetten und Büretten zu benutzen, und für eine Lösung wird stets dasselbe Messinstrument anzuwenden empfohlen.

Erforderliche Lösungen.

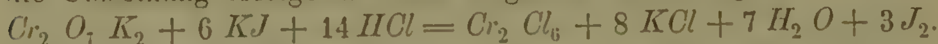
1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95 prozentigem, fuselfreiem Alkohol gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und beide

1) Dingler's Polyt. Journ. 253 S. 281.

2) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln u. s. w. Heft 1. Berlin, Verlag von Julius Springer 1897.

Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen für jeden Versuch erfolgt zu gleichen Teilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauch stattfinden (weil der sog. Titer nach dieser Zeit erst eine gewisse Konstanz erreicht hat).

2. Natriumthiosulfatlösung. Diese enthält ca. 25 g des Salzes auf ein Liter in Wasser gelöst. Die beste Methode zur Titerstellung ist die Volhard'sche: 3,8740 g wiederholt umkrystallisiertes und nach Volhards Angabe geschmolzenes Kaliumdichromat löst man zum Liter auf. Man giebt 15 ccm einer 10 prozentigen Kaliumjodidlösung in ein dünnwandiges Stöpselglas, säuert mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an und verdünnt mit 100 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln fügt man hierauf 20 ccm der Dichromatlösung hinzu. Jeder ccm derselben macht genau 0,01 g Jod frei, die Umsetzung erfolgt im Sinne folgender Gleichung:



$$Cr_2\, O_7\, K_2 + 6\, KJ + 14\, HCl = Cr_2\, Cl_6 + 8\, KCl + 7\, H_2\, O + 3\, J_2.$$

Man lässt nun unter Umschütteln von der Thiosulfatlösung zufliessen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und lässt unter jeweiligem, kräftigem Schütteln noch so viel Thiosulfat vorsichtig zufliessen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt. Die Dichromatlösung lässt sich lange unverändert aufbewahren und ist so stets zur Kontrolle des Titers der Thiosulfatlösung vorrätig, welcher besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 ccm der Dichromatlösung 0,2 g Jod frei machen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl ccm Thiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wie viel Jod 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, den Koeffizienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.

3. Chloroform, mit Wasser gewaschen, nochmals rektifiziert und mit 1 Prozent reinem Alkohol versetzt.

4. 10 prozentige Kaliumjodidlösung.

5. Stärkelösung. Man erhitzt eine Messerspitze voll löslicher Stärke in etwas destilliertem Wasser; einige Tropfen der unfiltrierten Lösung genügen für jeden Versuch.

Ausführung der v. Hübl'schen Jodadditionsmethode.

Man bringt von trocknenden Ölen (z. B. Mohnöl) 0,15—0,18 g, von nichttrocknenden 0,3—4 g, von festen Fetten 0,8—1 g in ein

dünnwandiges Stöpselglas. Dieses fasst 270 ccm und hat als Verschluss einen eingeschliffenen Glasstöpsel. Zufolge des geringen Gewichtes (40—50 g) und Umfanges kann in ihm ein genaues Abwägen auf der analytischen Wage erfolgen.[1] Man löst das Fett in 15 ccm Chloroform und lässt 30 ccm Jodlösung hinzufliessen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muss so gross sein, dass noch nach $1\frac{1}{2}$—2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion bei nichttrocknenden Ölen, sowie bei festen Fetten wie Rindsfett, Schweinefett, Kokosöl beendet; bei trocknenden Ölen ist 18 stündige Einwirkungszeit erforderlich. Man operiert am besten bei Temperaturen von 15—18° C., vor Einwirkung direkten Sonnenlichtes geschützt.

Man versetzt dann mit 15 ccm Kaliumjodidlösung, schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Kaliumjodid ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Kaliumjodid verbessern. Man lässt nun unter oftmaligem Schütteln so lange Thiosulfatlösung zufliessen, bis die wässerige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titriert.

Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes zur Prüfung der Reinheit der Reagenzien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titers der Jodlösung zu verbinden.

Bei längerer als zweistündiger Einwirkungsdauer, also bei trocknenden Ölen, ist die Bestimmung des Jodgehaltes der Hübl'schen Lösung sowohl bei Beginn des Versuchs als auch am Ende der Einwirkung nach 18 Stunden auszuführen, da innerhalb so langer Zeit eine merkliche Abnahme des Titers der Jodlösung stattfinden kann.

Nach H. Bremer genügen in der Regel 10 p. Ct. Jodüberschuss vollkommen, nur bei trocknenden Ölen empfiehlt sich ein solcher von 30 p. Ct. der absorbierten Jodmenge.

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen.

1) Nach R. Sendtner's Angabe können solche Stöpselgläser von Joh. Greiner in München bezogen werden.

Übungsbeispiele:

Von einer Reihe verschiedener fetter Öle und fester Fette sind die Jodzahlen nach der oben erläuterten Methode zu bestimmen.

In nachfolgender Tabelle sind die Minimal- und Maximalzahlen, sowie die Durchschnittszahlen dieser von verschiedenen flüssigen und festen Fetten zusammengestellt.[1])

Jodzahlen flüssiger und fester Fette.

Name des Fettes	Minimum	Maximum	Mittel
Baumwollensamenöl . .	102 [2])	112	108
Bucheckernöl.	104	111,2	107,8
Butterfett	19,5	38,0	30
Dorschleberthran . . .	123	166,6	148
Gänsefett	—	—	71,5
Hammeltalg	32,7	46,2	42
Japanwachs	4,2	6,6	6,0
Kakaobutter	33	41,7	34,5
Knochenöl	66	70	68
Kokosnussöl	7,9	9,4	8,8
Leinöl, frisches	170	183,4	178
— des Handels	148	181	170
Lorbeeröl	49	80	64
Mandelöl	93	102	97
Mohnöl.	134	143,3	138
Muskatbutter.	31	52	41,5
Oleomargarin	47,5	60	53
Olivenöl	79	88,5	82,8
Palmkernöl	10,3	17,5	14
Palmöl	50,3	53,9	51
Pferdefett.	71,4	86,1	78,7
Pfirsichkernöl	92,5	102	97,8
Ricinusöl	82	85,9	84,5
Rindertalg	36	44	41
Rüböl	98	105	101
Schweinefett	56	63	59
Sesamöl	103	112	108
Sheabutter	56,2	56,9	56,5
Wollschweissfett . . .	25,8	28,9	28

1) Unter Benutzung der bezüglichen Tabelle von Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten. III. Aufl. Berlin 1897. Verlag von Julius Springer.

2) D. h. 100 Teile Baumwollensamenöl absorbieren 102 Teile Jod.

Zur Abwägung der flüssigen Fette zwecks Bestimmung der Jodzahl bedient man sich zweckmässig des nebenstehend abgebildeten Mangold'schen Apparats (Abb. 43). Derselbe besteht im wesentlichen aus einer Pipette, an deren Hals mittels zweier kurzer Schlauchstückchen ein durchbohrtes Uhrglas festgehalten wird, das man auf das das flüssige Fett enthaltende Becherglas auflegt. Der obere Teil der Pipette ist mit einer kleinen Gummikappe verschlossen. Drückt man diese gelinde zusammen, so zieht sich beim Aufhören des Druckes eine kleine Menge des flüssigen Fettes in die Pipette und kann durch Zusammendrücken der Kappe wieder austropfen.

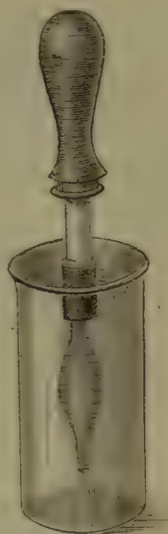


Abb. 43. Vorrichtung zum Abwägen flüssiger Fette nach Mangold.

VII. Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl.

Organische Säuren finden sich in Nahrungs- und Genussmitteln teils in freier, teils in gebundener Form. Der säurebindende Körper kann eine anorganische Base oder von organischer Natur (Base, Alkohol) sein.

Die freien Säuren können durch Basen (Kali- oder Natronlauge) gesättigt werden, und der Sättigungsgrad lässt sich auf titrimetrischem Wege bestimmen. Aber auch die in organischer Bindung, z. B. die mit Alkoholen als Ester vorhandenen Säuren lassen sich durch Behandeln mit Alkali, besonders leicht mit alkoholischer Kalilauge sättigen, wobei der Ester zerlegt („verseift") wird.

Die Bestimmung der Säure, die in freier oder organisch-gebundener Form in einem Nahrungs- oder Genussmittel vorkommt, also die Bestimmung der Säure- und Ester-, bez. Verseifungszahl bietet eine wichtige Handhabe zur Wertbeurteilung eines Nahrungs- und Genussmittels und gestattet zuweilen einen Schluss auf eine vorliegende Verfälschung zu ziehen.

Man hat nun in der Nahrungsmittelchemie mit der Säure-,

Ester- und Verseifungszahl ganz bestimmte Begriffe verknüpft und versteht darunter Folgendes:

Säurezahl ist die Zahl, welche angiebt, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich sind, um die in einem Gramm Substanz vorhandene freie Säuremenge zu binden.

Verseifungszahl ist die Zahl, welche angiebt, wie viele Milligramm Kaliumhydroxyd beim Kochen von einem Gramm Substanz mit alkoholischer Kalilauge gebunden werden.

Esterzahl ist die durch Subtraktion der Säurezahl von der Verseifungszahl ermittelte Zahl.

Das folgende Beispiel mag diese Begriffe näher erläutern:

Es liege eine Flüssigkeit vor, in welcher neben freier Essigsäure Essigäther (Essigsäureäthylester) sich befinde. Man gebrauche, um 1 g dieses Gemisches mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolpthaleïn als Indikator zu sättigen, um also eine bestehen bleibende Rötung der Flüssigkeit zu erzielen, 9 ccm der Lauge. Wird bei einem zweiten Versuch 1 g des obigen Gemisches mit 50 ccm alkoholischer $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurücktitriert, und werden zur Beseitigung der durch überschüssiges freies Alkali bewirkten Rötung nunmehr 27 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure gebraucht, so sind 50 — 27 = 23 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge nötig gewesen, um die teils in freier, teils in Ester-Form vorhandene Essigsäure zu binden. Man berechnet hieraus die folgenden Werte: 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge enthält 0,0056 g KOH, 9 ccm daher 0,0056.9 = 0,0504 oder 50,4 Milligramm Kaliumhydroxyd. Diese Menge war erforderlich, um die freie Säure in jenem Gemische zu binden.

Das Gemisch hat deshalb die Säurezahl 50,4.

Bei dem zweiten Versuch, der in der Wärme und mit alkoholischer Lauge ausgeführt, wodurch auch die Essigsäure des Äthylesters gebunden wurde, waren 23 ccm der $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge, also 0,0056.23 = 0,1288 g KOH oder 128,8 Milligramm Kaliumhydroxyd erforderlich.

Das Gemisch hat deshalb die Verseifungszahl 128,8.

Nach der letzteren Methode wurden die freie Säure und die gebundene Säuremenge ermittelt. Zieht man die Säurezahl von

der Verseifungszahl ab, so erhält man die auf die gebundene Säure bezügliche Zahl, die Esterzahl.

Das Gemisch hat deshalb die Esterzahl 128,8—50,4 = 78,4.

Je nach der Natur der vorliegenden Substanzen löst man diese in indifferenten Körpern (Wasser, Alkohol, Äther, Petroleumbenzin) und titriert mit $^1/_1$ oder $^1/_2$ oder $^1/_4$ oder $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Auch zur Spaltung mit alkoholischer Lauge benutzt man entweder $^1/_1$ oder $^1/_2$ oder $^1/_4$ oder $^1/_{10}$ alkoholische Normal-Kalilauge.

Es giebt ausser den oben erwähnten Bezeichnungen für die Säurezahlen in der Nahrungsmittelchemie noch einige andere, z. B. Säuregrade, deren Begriff aus den folgenden Übungsbeispielen hervorgeht.

Übungsbeispiele.

1. **Bestimmung des Säuregrads der Milch.** Nach Soxhlet und Henkel. 50 ccm Milch werden unter Zusatz von 2 ccm zweiprozentiger Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_4$ Normal-Natronlauge titriert, wobei als Endreaktion das Auftreten einer eben bemerkbaren Rötlichfärbung der Flüssigkeit zu betrachten ist. Man kann hieraus die Säurezahl nach obigen Formeln berechnen. Bei der Milch versteht man jedoch auf Grund eines Übereinkommens unter einem Aciditäts- oder Säuregrad die Anzahl ccm $^1/_4$ Normal-Natronlauge, welche zur Neutralisation von 100 ccm Milch erforderlich sind.

Frische Kuhmilch zeigt 2—4 Säuregrade; Milch, welche beim Kochen gerinnt, 5,5—6,5 und Milch kurz vor dem freiwilligen Gerinnen in der Kälte 15—16 Säuregrade.

2. **Bestimmung freier Säure (Milchsäure) im Käse.** 10 g frische Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge auf 200 ccm filtriert und in 100 ccm die Säure mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge (1 ccm = 0,009 g Milchsäure) titriert.

3. **Bestimmung der freien Fettsäuren in einem Fette.**[1] 5—10 g Fett werden a. in säurefreiem Äther gelöst und mit alkoholischer $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator gesättigt oder b. in einem säurefreien Gemisch von gleichen Teilen Äther gelöst und mit wässeriger $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator gesättigt, wobei man, falls sich die Lösung trübt, gelinde erwärmt.

Die zur Sättigung der freien Fettsäuren verbrauchte Anzahl ccm Alkalilauge drückt man aus entweder in

a. Säuregraden, worunter man die Anzahl ccm Normal-Kalilauge

1) Nach den Vereinbarungen zur einheitl. Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungsmitteln u.s.w. Heft I. Berlin, Verlag von Julius Springer 1897. S. 5.

versteht, welche zur Sättigung von 100 g des Fettes erforderlich sind, oder

b. als freie Säure (= Ölsäure) in Prozenten des Fettes. 1 ccm Normal-Alkalilauge entspricht 0,282 g Ölsäure.

4. **Bestimmung von Säure- und Verseifungszahl im gelben Bienenwachs.** Hierfür sind zwei verschiedene Methoden in Anwendung: a. die sogenannte heisse Methode nach v. Hübl und b. die auf kaltem Wege bewirkte Verseifungsmethode nach Henriques. Es sind beide Methoden vergleichend zu prüfen.

a. Heisse Methode nach v. Hübl.

Man löst 3 g Wachs in 40 g Alkohol von 96 Prozent (heiss), fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und titriert dann bis zur Rotfärbung mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge. Die Menge der verbrauchten ccm *KOH* mit 28 multipliziert und auf 1 g umgerechnet giebt die Säurezahl. Dieselbe titrierte Lösung versetzt man nun mit 20 ccm alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge, kocht $^3/_4$ Stunden im Dampfbad und verdünnt mit 96 prozentigem Alkohol. Man titriert mit $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure zurück und bestimmt die gebundene Menge *KOH*. Durch Multiplikation mit 28 und Umrechnung auf 1 g erhält man die Esterzahl. Durch Addition von Säure- und Esterzahl erhält man die Verseifungszahl. Das Verhältnis von Säure- zur Esterzahl giebt die Verhältniszahl.

b. Kalte Methode nach Henriques.

Man löst 3 g Wachs unter Erwärmen in 25 ccm Petroleumbenzin (hochsiedendes Petroleumbenzin, aus welchem im Wasserbade die niedriger siedenden Anteile abdestilliert sind, ist zu verwenden) und titriert mit alkoholischer $^1/_2$ Normal-Kalilauge (zur Herstellung dieser ist 96 prozentiger Alkohol zu verwenden) und mit Phenolphtaleïn bis zur bleibenden Rotfärbung. Hat man so die Säurezahl bestimmt, so setzt man 25 ccm alkoholische Normalkalilauge hinzu, bestimmt nach 24 stündigem Stehen in der Kälte durch Zurücktitration die gebundene Menge Kali und erhält somit die Esterzahl.

Im Durchschnitt hat Dieterich[1]) bei verschiedenen echten Wachssorten folgende Zahlen ermittelt:

	Nach Methode a	Nach Methode b.
Säurezahl	20,07	19,37
Esterzahl . , ...	76,30	70,07
Verseifungszahl	95,90	90,80
Verhältniszahl[2])	1:3,3	1:3,6

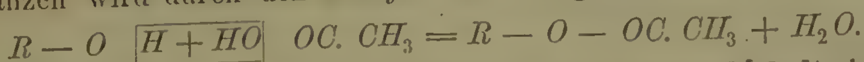
VIII. Bestimmung der Acetylzahl bei Fetten.

Substanzen mit alkoholischen Hydroxylgruppen lassen sich beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure oder noch besser mit Essigsäuranhydrid acetylieren, d. h. der Hydroxylwasserstoff jener Sub-

1) Helfenberger Annalen 1897. S. 221.

2) Verhältnis der Säurezahl zur Esterzahl.

stanzen wird durch den Acetyl- oder Essigsäurerest substituiert:



$$R - O\ \boxed{H + HO}\ OC.\,CH_3 = R - O - OC.\,CH_3 + H_2O.$$

Man kann daher durch Acetylierung den Hydroxylgehalt einer Substanz quantitativ bestimmen. In der Nahrungsmittelchemie wird bei der Prüfung der Fette hiervon Gebrauch gemacht, um den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches oder Bestandteils eines Fettes an Oxyfettsäuren oder Fettalkoholen zu erfahren. Vielfach ist der Ausfall dieser Bestimmung für die Beurteilung, ob ein Fett rein oder verfälscht ist, von Wichtigkeit.

Nach Benedikt und Ulzer verfährt man zur Bestimmung der Acetylzahl von Fettsäuren, wie folgt:

20—50 g der aus dem Fett abgeschiedenen, nicht flüchtigen Fettsäuren (siehe später!) werden mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 Liter Inhalt entleert, mit 500—600 ccm Wasser übergossen und mindestens eine halbe Stunde gekocht. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man mittels eines nahe dem Boden des Bechers mündenden Kapillarrohres einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit hindurch. Nach einiger Zeit hebt man das Wasser ab und kocht noch dreimal in gleicher Weise aus. Dann ist, wie man sich durch eine Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtriert man die acetylierten Säuren im Luftbade durch ein trockenes Filter und bestimmt nun die „Acetyl-Säurezahl“ und die „Acetylzahl“ der Fettsäuren. Zu dem Zwecke verfährt man genau so, wie bei der Bestimmung der Säure- und Esterzahl (siehe dort!) angegeben ist. Man löst 3—5 g der acetylierten Fettsäuren in säure- und fuselfreiem Alkohol, setzt Phenolphtaleïn hinzu und titriert mit $^1/_2$ Nomal-Kalilauge bis zur Rotfärbung. Dann fügt man einen Überschuss alkoholischer Kalilauge hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum schwachen Sieden und titriert mit $^1/_2$ Normal-Salzsäure zurück.

Die Summe der Acetyl-Säurezahl und der Acetylzahl heisst „Acetyl-Verseifungszahl.“ Man kann demnach zur Ermittelung der Acetylzahl auch die Verseifungszahl und Säurezahl der acetylierten Fettsäuren bestimmen und die Acetylzahl aus der Differenz finden. Die Acetylzahl ist gleich Null, wenn die Probe keine Oxyfettsäuren enthält.

Beispiel:[1]) 3,379 g acetylierte Fettsäure aus Ricinusöl verbrauchten zur Absättigung 17,2 ccm $\frac{1}{2}$ Normal-Kalilauge oder $17{,}2 \times 0{,}02805 = 0{,}4825$ g KOH, woraus sich die Acetylsäurezahl $\frac{482{,}5}{3{,}379} =$ 142,5 ergiebt. Zu der neutralisierten Probe wurden noch 32,8 ccm, somit im ganzen 50 ccm Kalilauge zufliessen gelassen. Nach dem Kochen wurde mit 14,3 ccm $\frac{1}{2}$ Normalsalzsäure zurücktitriert. Somit verbleiben zur Absättigung der abgespaltenen Essigsäure $32{,}8 - 14{,}3 =$ 18,5 ccm $\frac{1}{2}$ Normalkalilauge oder $18{,}5 \times 0{,}02805 = 0{,}5189$ g KOH, woraus sich die Acetylzahl $\frac{518{,}9}{3{,}379} = 153{,}5$ ergiebt.

Vergl. Kapitel VII. Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl.

Übungsbeispiele:

Es sind von aus verschiedenen Fetten abgeschiedenen Fettsäuren die Acetylzahlen zu bestimmen.

Benedikt und Ulzer haben die Fettsäuren bei folgenden Ölen, wie angegeben, gefunden:

Fettsäuren aus	Nicht acetyliert Säurezahl	Acetyliert Acetyl-Säurezahl	Acetyliert Acetyl-Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198,8	193,3	196,7	3,4
Leinöl	201,3	196,6	205,1	8,5
Mandelöl	201,6	196,5	202,3	5,8
Mohnöl	200,6	194,1	207,2	13,1
Olivenöl	197,1	197,3	202,0	4,7
Pfirsichkernöl	202,5	196,0	202,4	6,4
Ricinusöl	177,4	142,8	296,2	153,4
Rüböl	182,5	178,5	184,8	6,3
Sesamöl	200,4	192,0	203,5	11,5
Robbenthran	—	217,1	183,2	33,9
Dorschthran	—	224,9	182,2	42,7

IX. Extraktbestimmungen.

Unter Extrakt versteht man die beim Behandeln einer Substanz mit Wasser, Alkohol, Äther oder anderen Lösungsmitteln von diesen

1) Siehe Benedikt: Analyse der Fette und Wachsarten. III. Aufl. 1897. Verlag von Julius Springer, Berlin. S. 147.

bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur ausgezogene und durch Wiederverdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Masse. Je nachdem Wasser, Alkohol oder Äther zum Ausziehen („Extrahieren“) benutzt wurden, nennt man die Masse wässeriges, alkoholisches oder ätherisches Extrakt. Dasselbe kann nach völligem Austrocknen im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ein fester, zu einem Pulver zerreiblicher oder ein weicher, zäher, sirupartiger Körper sein, der trotz weiteren Austrocknens seinen Aggregatzustand nicht wesentlich verändert.

Auch die beim Abdampfen gewisser Flüssigkeiten (Bier, Wein) erhaltenen Rückstände, welche dicke, sirupartige Massen bilden, werden als Extrakt bezeichnet, weil die Herstellung jener Flüssigkeiten auf dem Wege der Extraktion erfolgt ist.

Die Bestimmung des Extraktes ist für die Beurteilung des Wertes und der Unverfälschtheit einer Anzahl Nahrungs- und Genussmittel von gewisser Bedeutung. Im allgemeinen hat man jedoch früher die Extraktbestimmung als Wertmesser für die Güte eines Nahrungs- oder Genussmittels überschätzt. Zur Zeit werden eigentlich nur noch die Extraktbestimmungen des Kaffees, Bieres und Weines für nötig erachtet, um das Urteil über die Zusammensetzung und die richtige Beschaffenheit dieser Nahrungs-, beziehentlich Genussmittel zu vervollständigen.

Die Bestimmung des Extraktes kann entweder direkt oder indirekt geschehen. Direkt, indem die Substanz in einem geeigneten Apparat mit dem betreffenden Lösungsmittel bei gewöhnlicher oder Siedetemperatur des letzteren derart in Berührung gebracht wird, dass nur geringe Mengen des Lösungsmittels zur Extraktion der Substanz benutzt werden brauchen.

Ein solcher Apparat ist der Soxhlet'sche, wie er zu Fettextraktionen in Anwendung kommt. (Siehe unter „Fettbestimmung“ die Beschreibung dieses und anderer Extraktionsapparate!) Nach beendigter Extraktion dampft man das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab, trocknet das zurückbleibende Extrakt, wenn die Beschaffenheit desselben es zulässt, im Wasserdampf-Trockenschrank und lässt im Exsikkator erkalten. Man wägt, trocknet nochmals im Trockenschrank eine Stunde nach und wägt nach dem Erkalten. Man wiederholt dieses Nachtrocknen so lange, bis Gewichtskonstanz erzielt ist. Da viele Extrakte sehr hygroskopisch sind, so nehmen sie schon beim Wägen schnell an Gewicht zu. Es ist daher ohne Aufschub das Gewicht des vom Exsikkator auf die

Wage gestellten Schälchens mit dem Extrakt zu bestimmen. Von einigen Seiten wird empfohlen, das Austrocknen im Trockenschrank überhaupt zu vermeiden, vielmehr nach Abdampfen des Lösungsmittels im Wasserbade das Extrakt im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz stehen zu lassen. In diesen Fällen darf das Extrakt den Boden des flachen Schälchens von grösserem Durchmesser nur in sehr dünner Schicht bedecken. Beim Biere und bei Süssweinen lässt sich nach der direkten Methode der wirkliche Extraktgehalt nur schwierig ermitteln; man giebt daher in diesen Fällen der indirekten Methode der Extraktbestimmung den Vorzug. Diese besteht darin, dass man ein bestimmtes Volum von Bier oder Wein durch teilweises Abdampfen entgeistet, das ursprüngliche Volum durch Hinzufügung von Wasser bei 15° C. wieder herstellt und nach gutem Durchmischen der Flüssigkeiten das spezifische Gewicht bestimmt. Die Dichte einer solchen wässerigen Extraktlösung ist, wie leicht verständlich, bei höherem Extraktgehalt eine grössere. Aus den betreffenden Tabellen, die am Schlusse des chemischen Teiles dieses Buches aufgeführt sind, erfährt man sodann, welcher Extraktgehalt einem bestimmten spezifischen Gewicht entspricht.

Eine indirekte Bestimmungsmethode besteht ferner darin, dass man feste Substanzen, deren Gewicht man nach dem Austrocknen im Trockenschrank genau ermittelt hat, mit dem betreffenden Lösungsmittel in der Kälte oder Wärme behandelt und das nicht Gelöste auf einem bei 100° C. ausgetrockneten und gewogenen Filter sammelt, mit dem entsprechenden Lösungsmittel so lange auswäscht, als noch etwas aufgenommen wird, sodann bei 100° C. trocknet und abermals das Gewicht bestimmt. Die Differenz der ersten und letzten Wägung der Substanz bezieht sich auf den Extraktgehalt. Eine solche indirekte Extraktbestimmung wird z. B. beim Kaffee auszuführen befürwortet, weil beim Eindampfen des Extraktes flüchtige Stoffe verloren gehen, die sich nicht auf Wasser beziehen.

Übungsbeispiele:

1. Bestimmung des alkoholischen Extraktes des schwarzen Pfeffers. 10 g gepulverter schwarzer Pfeffer werden in eine Filtrierpapier- oder Asbesthülse gegeben und im Soxhlet-Apparat (s. unter Fettbestimmung!) mit 96 prozentigem Alkohol bis zur Erschöpfung extrahiert. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand in einen Exsikkator bis zum völligen Austrocknen ge-

stellt, d. h. das Wägen in gewissen Zwischenräumen so lange fortgesetzt, als noch ein Gewichtsverlust bemerkbar ist.

Die Menge des erhaltenen Extraktes schwankt zwischen 8,0 und 13,5 Prozent bei den einzelnen Pfeffersorten. Diese Grenzzahlen sind so weit von einander entfernt, dass auf Grund des Ausfalles einer Extraktbestimmung eine etwaige Verfälschung des Pfeffers nicht festgestellt werden kann. Denn es giebt Verfälschungsmittel, wie Kleie, Olivenkerne, Pfefferabfälle, die eine geringere, und solche, wie Cayenne-Pfeffer, Dattelkerne u. s. w., welche eine höhere Extraktausbeute geben. Dennoch pflegt man bei Pfefferanalysen auch den Extraktgehalt als eventuell bestätigendes Moment für die Unverfälschtheit einer Pfeffersorte mit anzugeben.

2. Bestimmung des wässerigen Extraktes von gebranntem Kaffee nach C. Krauch. 30 g gebrannter und gemahlener Kaffee werden mit 500 ccm Wasser 6 Stunden auf dem Wasserbade digeriert, die Masse durch ein gewogenes Filter filtriert und der Filterrückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat 1000 ccm beträgt. Der Rückstand auf dem Filter wird getrocknet, gewogen und aus der Differenz $(30 - x)$ g die Menge der in Wasser löslichen Stoffe berechnet.

Gebrannter Kaffee giebt nach C. Krauch an Wasser 23,81 Prozent lösliche Stoffe ab.

3. Bestimmung des Extraktes von Bier. Man verbindet die Extraktbestimmung des Bieres mit einer Alkoholbestimmung desselben (siehe Alkoholbestimmung!) Zu dem Zweck wägt man 100 ccm Bier von 15° C. in einem Kölbchen, das diese Marke im engen Hals trägt, genau ab, wodurch man das spezifische Gewicht des Bieres feststellt, befreit sodann das Bier durch Destillation von Alkohol (siehe dort!), füllt das bis auf $^1/_3$ Volum abgedunstete Bier nach dem Erkalten mit Wasser genau auf das ursprüngliche Volum auf und mischt gut durch. Nach dem Durchmischen kontrolliert man nochmals, ob das Niveau der in dem Kölbchen befindlichen Flüssigkeit bei 15° C. mit der Marke im Hals des Kölbchens auch wirklich zusammenfällt. Von dieser Flüssigkeit bestimmt man bei 17,5° C. das spezifische Gewicht und liest den entsprechenden Extraktgehalt nach der Extrakttabelle von Balling ab (siehe am Schluss des chemischen Teiles).

Die Tabellen von Schultze-Ostermann und Ellion beziehen sich auf das bei 15° C. ermittelte spezifische Gewicht und unterscheiden sich dadurch, dass die Zahlen der Schultze-Ostermann'schen Tabelle das Krystallwasser der Maltose mit einschliessen, da das Austrocknen von ihnen nur bei 75° C. bewirkt wurde, während in Ellion's Tabelle die Zahlen auf wasserfreie Maltose sich beziehen, da Ellion das Austrocknen bei 97° C. im Vakuum bewirkte.

Gewöhnliches Lagerbier enthält ca. 5,3—6,3 Prozent, Weissbier ca. 5,2—5,5 Prozent, Bockbier ca. 7,25 Prozent, Malzextraktbier ca. 12 Prozent Extrakt.

4. Bestimmung des Extraktes von Wein.

a) Nach der direkten Methode. 50 ccm Wein werden bei 15° C.

abgemessen und in einer Platinschale (von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, Gewicht ca. 20 g) auf dem Wasserbade abgedampft. Den Rückstand erhitzt man $2\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserdampftrockenschrank, lässt das Schälchen im Exsikkator erkalten und wägt. Bei zuckerreichen Weinen, d. h. solchen, welche über 0,5 g Zucker in 100 ccm Wein enthalten, verwendet man zur Extraktbestimmung eine geringere Menge, so dass nur 1 bis 1,5 g Extrakt zur Wägung gelangen.

b) Nach der indirekten Methode. 100 ccm Wein von 15° C. werden in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf den dritten Teil abgedampft. Nach dem Erkalten bringt man mit Wasser von 15° C. den Rückstand wieder auf 100 ccm und bestimmt das spezifische Gewicht. Aus der Extrakttafel, wie diese von der Kaiserlichen-Normal-Aichungskommission für Zucker aufgestellt und für die Zwecke der Weinanalyse vom Kaiserlichen Gesundheitsamt umgerechnet wurde (siehe am Schluss des chemischen Teiles) erfährt man den entsprechenden Extraktgehalt.

X. Bestimmung von Alkoholen.

Von den Alkoholen, die bei der Prüfung und Wertbestimmung von Nahrungs- und Genussmitteln eine Rolle spielen, sind es

der Äthylalkohol, der im Bier, Wein, Branntwein, in den Liqueuren das anregende oder berauschende Prinzip bildet,

der Gärungsamylalkohol oder das Fuselöl, das bei der normalen Gärung entsteht und auf dem Wege der Rektifikation aus dem Branntwein nach Möglichkeit entfernt sein soll,

das Glycerin, das ebenfalls als normales Gärungsprodukt in den alkoholischen Getränken vorkommt, und dessen Menge für die Beurteilung der Echtheit, beziehentlich Unverfälschtheit jener, z. B. des Weins, von Wichtigkeit ist.

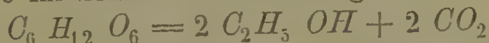
Des weiteren sind an dieser Stelle zwei hochmolekulare Alkohole zu nennen:

das Cholesterin und Phytosterin, von welchen das erstere ein regelmässiger Begleiter tierischer, das letztere ein solcher pflanzlicher Fette ist. Es sind in der Neuzeit Methoden des Nachweises von Verfälschungen tierischer Fette durch pflanzliche, z. B. des Schweinefettes durch Baumwollensamenöl, auf den Nachweis von Phytosterin im Cholesterin begründet worden.

Nachweis und Bestimmung von Äthylalkohol.

Der Äthylalkohol, $C_2H_5 . OH$, ist ein Produkt der „alkoholischen Gärung“, d. h. der direkten Zerlegung von Zuckerarten der Formel

$C_6H_{12}O_6$, vor allem der Dextrose und der Lävulose, sowie von den Biosen der Maltose durch die Einwirkung der zu den Sprosspilzen gehörigen Hefe. E. Buchner hat nachgewiesen, dass die Zerlegung des Zuckers in Äthylalkohol und Kohlensäure nicht an die Lebensthätigkeit der Hefepilze, wie man vordem annahm, gebunden ist, sondern durch ein „Zymase“ genanntes, von den Hefepilzen erzeugtes Ferment bewirkt wird. Die Umsetzung des Zuckers in Äthylalkohol und Kohlensäure im Sinne der Gleichung:



$$C_6\,H_{12}\,O_6 = 2\,C_2H_5\,OH + 2\,CO_2$$

verläuft jedoch nicht glatt, denn gegen 6 Prozent Zucker werden bei der Gärung in andere Körper, wie Gärungsamylalkohol, Glycerin, Bernsteinsäure u. s. w. umgewandelt. Die Gärung verläuft am schnellsten bei einer Temperatur von 20—30° C., geht jedoch auch bei wesentlich niedrigeren Temperaturen vor sich. So werden die untergärigen Biere, bei welchen Maltoselösungen so langsam vergären, dass das Hefegut unten am Boden der Gärbottiche verbleibt, bei einer Temperatur von gegen 6° C. vergoren. Werden sehr zuckerreiche Flüssigkeiten der Gärung unterworfen, so vermag nicht die Gesamtmenge Zucker die erwähnte Zersetzung zu erleiden, sondern die Gärung hört auf, wenn die Flüssigkeit gegen 14 Prozent Alkohol erhalten hat. Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass z. B. ein Süsswein, der neben Alkohol noch unvergorenen Zucker enthält, nur dann auf dem Wege der Gärung entstand, wenn sein Alkoholgehalt die erwähnte Prozentzahl nicht wesentlich überschreitet.

Als Ausgangsmaterialien für die alkoholische Gärung sind zu nennen:

1. Zuckerhaltige Pflanzensäfte und Milch,
2. Stärkemehlhaltige Substanzen.

Bei den zuckerhaltigen Pflanzensäften wird durch die Thätigkeit der Hefen sogleich die Gärung eingeleitet; bei der Milch erleidet der Milchzucker durch das Kefirferment eine alkoholische Gärung, und es entsteht ein dem Kumys ähnliches Getränk.

Um aus stärkemehlhaltigen Substanzen (Samen von Getreide, Reis, Kartoffeln) alkoholische Getränke zu gewinnen, muss das Stärkemehl durch die Einwirkung der in Grünmalz gebildeten Diastase zunächst verzuckert werden. Erst dann erfolgt durch die Hefepilze die Gärung.

Durch Vergärenlassen zuckerhaltiger Pflanzensäfte, wie der Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfel entstehen die

als Wein (Traubenwein, Stachelbeer-, Johannisbeer-, Apfelwein) bezeichneten alkoholischen Getränke. Die südländischen Traubenweine (spanischer, griechischer, Ungar-Wein), die bei hohem Zuckergehalt gleichzeitig einen hohen Alkoholgehalt besitzen, sind Kunsterzeugnisse. Sie werden bereitet, indem man entweder die Traubensäfte (den „Most") durch Eindampfen konzentriert, an Zucker also anreichert, oder indem man Trockenbeeren mit Wasser oder Most extrahiert und nun vergären lässt.

Durch Vergärenlassen von Gerstenmalzauszügen unter Zusatz von Hopfen wird das Bier gewonnen.

Unterwirft man den Traubenwein der Destillation, so geht im Anfange der Destillation eine alkoholreichere Flüssigkeit über, in welcher ausserdem ätherisch riechende Körper (Fruchtäther) enthalten sind. Das so erhaltene Weindestillat mit einem Alkoholgehalt von ca. 50 Prozent führt den Namen Cognac.

Aus vergorenem Reis oder vergorenem Palmensaft stellt man in Ostindien den Arrac, aus vergorener Zuckermelasse den Rum, aus vergorenen reifen Zwetschen den Zwetschenbranntwein, aus vergorenen, mit den Kernen zerstossenen Kirschen das Kirschwasser dar, indem man durch Destillation die alkoholische Flüssigkeit von der „Maische" trennt.

Zur Alkoholgewinnung aus Kartoffeln werden diese gekocht, zerkleinert, mit Wasser zu einem Brei angerührt, zwecks Überführung der Stärke in Zucker mit 5 Prozent Malz versetzt und bei einer Temperatur von 60° C. belassen. Die jetzt dünnflüssig gewordene Masse (die Maische) lässt man in Bottichen abkühlen und leitet bei einer Temperatur von 15—20° C. mit Hefe die alkoholische Gärung ein. Die vergorene Masse unterwirft man sodann der Destillation und reinigt das Destillat von Nebenkörpern wie Acetaldehyd, Acetal, Fuselöl durch fraktionierte Destillation in sogenannten Kolonnenapparaten (Dephlegmatoren). Als Vorlauf gehen in das Destillat Acetaldehyd, Acetal u. s. w. über, während in den letzten Anteilen (dem Nachlauf) das dem Organismus schädliche Fuselöl (das Phlegma) enthalten ist.

Durch Verzuckerung des Stärkemehls der Samen der Getreidearten, nachfolgendes Vergärenlassen und Destillation gewinnt man das als Kornbranntwein bekannte Getränk. —

Den qualitativen Nachweis von Alkohol in Flüssigkeiten führt man, indem man entweder das aus diesen erhaltene Destillat

mit Benzoylchlorid erwärmt, wobei der eigenartige Geruch des Benzoësäureäthylesters auftritt, oder indem man die Lieben'sche Jodoformreaktion ausführt. Diese besteht darin, dass man eine mit überschüssigem Jod gesättigte Alkalilösung mit der alkoholischen Flüssigkeit erwärmt. Noch bei sehr geringen Mengen Alkohol tritt der charakteristische Jodoformgeruch auf, bei grösseren Mengen Alkohol scheidet sich das Jodoform in gelben Krystallen aus. Es ist zu beachten, dass ausser Äthylalkohol auch andere Alkohole, ferner Aceton u. s. w. die gleiche Reaktion geben.

Die quantitative Bestimmung des Äthylalkohols in alkoholischen Flüssigkeiten geschieht, wie folgt:

Liegt eine alkoholisch-wässerige Lösung vor, in welcher Fremdbestandteile nicht enthalten sind, so genügt es, das spezifische Gewicht der Lösung bei einer bestimmten Temperatur festzustellen und aus für diesen Zweck ausgearbeiteten Tabellen (siehe am Schluss des chemischen Teiles) den Alkoholgehalt zu ersehen. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzt man entweder Aräometer, die Mohr'sche Wage oder Pyknometer (s. Physikalische Methoden). Die Aräometer für Alkoholbestimmungen sind mit einer Skala versehen, welche direkt den Alkoholgehalt entweder nach Gewichtsprozenten (Richter) oder nach Volumprozenten (Tralles) angeben. Man nennt diese Apparate Alkoholometer.

Um den Alkoholgehalt von Flüssigkeiten zu ermitteln, in welchen ausser Alkohol noch andere Bestandteile (Zucker, Extrakt) enthalten sind, muss man diese Flüssigkeiten einer Destillation unterwerfen, wodurch die flüchtigen Bestandteile von den nichtflüchtigen getrennt werden. Verfährt man in der Weise, dass man ein bestimmtes Volum einer alkoholischen Flüssigkeit auf die Hälfte oder ein Drittel abdestilliert und das Destillat auf das Volum der angewendeten Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser bringt, so hat man, da der Gesamt-Alkohol in den ersten Anteilen des Destillates sich findet, eine Flüssigkeit mit gleichem Alkoholgehalt wie die verwendete. Durch Bestimmen des spezifischen Gewichtes des auf das gleiche Volum gebrachten Destillates erfährt man dann den Alkoholgehalt der untersuchten alkoholischen Flüssigkeit. Zwar ist dieses Verfahren nicht genau, da in den alkoholischen Getränken (Bier, Wein) auch noch andere flüchtige Körper (z. B. Ester, flüchtige Säuren) enthalten sind, deren gleichzeitige Anwesenheit im Destillat das spezifische Gewicht modifizieren.

Dennoch sind die Nahrungsmittelchemiker dahin übereingekommen, die Alkoholbestimmung, in der erwähnten Weise ausgeführt, als für die Beurteilung von hinreichender Genauigkeit anzusehen.

Um z. B. den Alkoholgehalt eines Weines zu ermitteln, verfährt man folgender Weise[1].)

Man füllt ein 50 ccm fassendes trockenes Pyknometer mit dem betreffenden Wein, führt diesen in einen Destillierkolben von 150 bis 200 ccm Inhalt über und spült das Pyknometer dreimal mit wenig Wasser nach. Zur Verhinderung etwaigen Schäumens giebt man ein wenig Tannin in den Kolben und verbindet diesen durch Gummistopfen und Kugelröhre mit einem Liebig'schen Kühler; als

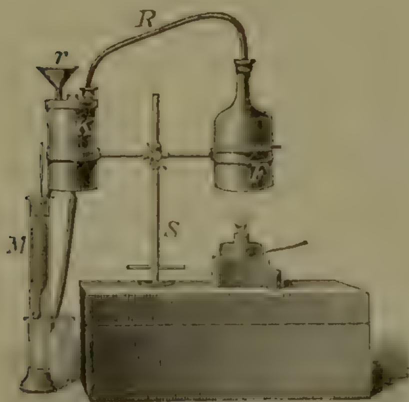


Abb. 44. Destillationsapparat zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Liqueuren, Branntwein, Fruchtsäften.



Abb. 45. Destillationsapparat nach Salleron zur Alkoholbestimmung in Wein und anderen Getränken.

Vorlage benutzt man das Pyknometer, in welchem der Wein abgemessen worden ist. Nunmehr destilliert man, bis etwa 35 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, füllt das Pyknometer mit Wasser bis nahe zum Halse auf, mischt durch quirlende Bewegung so lange, bis Schichten von verschiedener Dichtigkeit nicht mehr wahrzunehmen sind, stellt die Flüssigkeit eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 15° C. und fügt mit Hilfe eines Haarröhrchens vorsichtig Wasser von 15° C. zu, bis der untere Rand der Flüssigkeitsoberfläche gerade die Marke berührt. Dann trocknet man den leeren

1) Vom Bundesrat erlassene Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines vom 25. Juni 1896.

Teil des Pyknometerhalses mit Stäbchen aus Filtrierpapier, wägt und berechnet das spezifische Gewicht des Destillates.

Für die Bestimmung des Alkohols in alkoholischen Flüssigkeiten durch Destillation sind besondere kleine Destillierapparate konstruiert worden, von welchen Abb. 44 zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Liqueuren, Branntweinen, Fruchtsäften dienen soll. Abb. 45 bringt den Destillierapparat nach Salleron zur Alkoholbestimmung in Wein und anderen Spirituosen zur Anschauung.

In Abb. 46 ist der von Barth für die Weinanalyse konstruierte Destillierapparat wiedergegeben, in welchem gleichzeitig sechs Destillationen vorgenommen werden können. Die Kühlrohre gehen durch ein gemeinsames Kühlbassin.

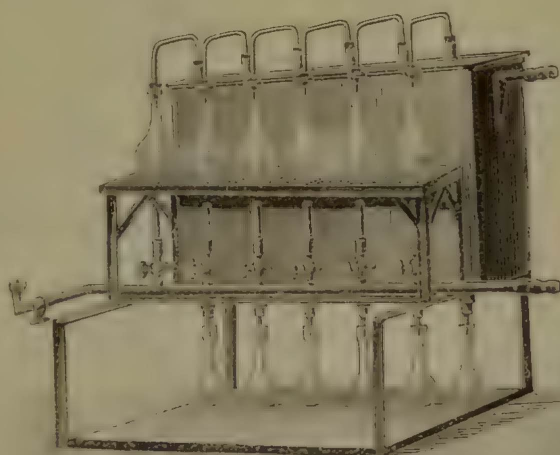


Abb. 46. Destillationsapparat für die Weinanalyse nach Barth.

Es genügt zur Alkoholbestimmung natürlich auch ein einfacher Rundkolben, der mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist und auf dem Drahtnetz über freier Flamme vorsichtig erhitzt wird.

Ausser der Destillationsmethode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes von Flüssigkeiten giebt es noch eine andere Methode, welche darauf beruht, dass man in einem geeigneten Apparat den Siedepunkt einer wässerig-alkoholischen Flüssigkeit feststellt. Mischungen von Alkohol und wässerigen Flüssigkeiten haben einen um so niedrigeren Siedepunkt, je mehr Alkohol sie enthalten, und umgekehrt.

Man benutzt zur Ausführung dieser Bestimmungsmethode das Malligand'sche Ebullioskop (Abb. 47). Es besteht aus dem konischen Kessel *F*, welcher mit dem ringförmigen Siederohr *P* versehen ist. Die beiden in den Kessel mündenden Enden des Siederohres sind offen, während der entgegengesetzte Teil des Ringes durch den Schornstein *S* geführt ist und durch die Flamme des Behälters *L* erhitzt wird. Es findet eine schnelle und gleich-

mässige Erwärmung der Flüssigkeit statt. Im Kühlrohr *R* werden die entweichenden Dämpfe kondensiert. Das seitlich angebrachte Thermometer *T*, welches die verschiebbare Skala *c* trägt, gestattet, den Alkoholgehalt direkt abzulesen.

Beim Gebrauch dieses Instrumentes ist zu berücksichtigen, dass die Flüssigkeiten nicht mehr als 25 Prozent Alkohol enthalten

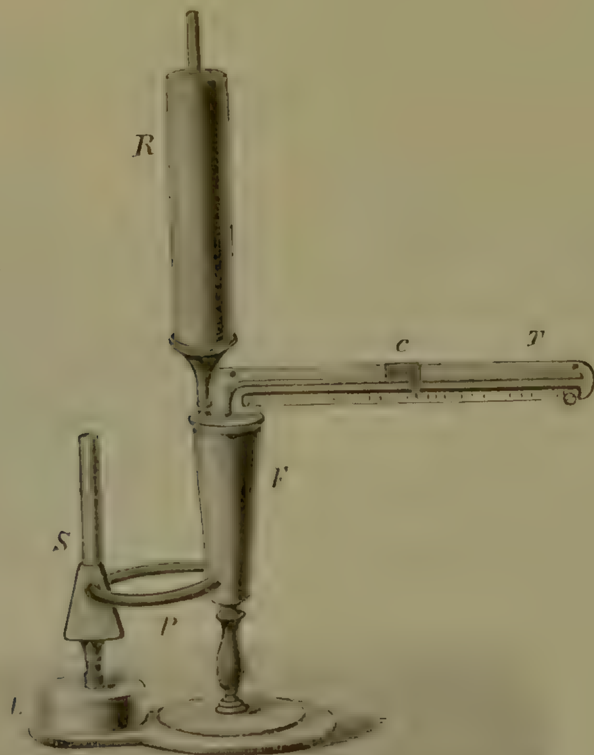


Abb. 47. Ebullioskop nach Malligand zur Bestimmung des Alkoholgehaltes und direkten Ablesung desselben.

dürfen. Will man kohlensäurehaltige alkoholische Flüssigkeiten in dem Ebullioskop auf ihren Alkoholgehalt untersuchen, so muss man die Kohlensäure zuvor beseitigen, z. B. durch Binden an Calciumhydroxyd. Organische Körper, wie Zucker, Weinsäure u. s. w. beeinträchtigen nicht die Richtigkeit der Resultate.

Das Ebullioskop findet in chemischen Laboratorien nur noch sehr vereinzelt Anwendung.

Nachweis und Bestimmung des Gärungsamylalkohols oder Fuselöls.

Zum qualitativen Nachweis des Gärungsamylalkohols, $\frac{CH_3}{CH_3} > CH - CH_2 - CH_2OH$, in einem Branntwein verdünnt man 30—40 ccm des mit Kalilauge versetzten und destillierten Branntweins mit Wasser, so dass der Alkoholgehalt 12—15 Prozent beträgt. Diese Lösung schüttelt man mit 15 ccm Chloroform aus, wäscht die Chloroformlösung durch Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser und verdunstet das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur. Den Rückstand säuert man mit wenig verdünnter Schwefelsäure an und giebt so viel Kaliumpermanganatlösung hinzu, dass die Mischung nach 24 Stunden noch rot ist. Die in einer verkorkten Flasche aufbewahrte Flüssigkeit zeigt alsbald den Geruch nach Valerianaldehyd, darauf nach Baldriansäure-Amyläther, schliesslich den der Baldriansäure. Bei schwachem Erwärmen tritt der Geruch noch deutlicher hervor.

Quantitative Bestimmung des Fuselöls nach Roese-Herzfeldt.

Man destilliert von 200 ccm des zu untersuchenden Branntweins (bei 15° C. abgemessen) nach Zusatz von wenig Kalilauge ca. 150 ccm ab. Sollte ein Stossen der Flüssigkeit bei dem Destillieren eintreten, so empfiehlt sich, einige Stückchen Bimstein in den Destillierkolben zu geben. Man verdünnt das Destillat auf 200 ccm bei 15° C. und bestimmt mit einem Pyknometer das spezifische Gewicht. Hierauf bringt man den destillierten Branntwein genau auf einen Alkoholgehalt von 30 Volum Prozent. Hat sich aus dem spezifischen Gewicht ergeben, dass eine alkoholreichere Flüssigkeit vorliegt, so verdünnt man entsprechend mit Wasser. Aus der Brix'schen Verdünnungstabelle (S. 82) ersieht man, welche Menge Wasser zum Verdünnen eines stärkeren Alkohols auf 30 Volum-Prozent verwendet werden muss.

Um einen weniger als 30 Prozent enthaltenden Branntwein zu verstärken, fügt man absoluten Alkohol hinzu. Die zuzusetzende Menge berechnet man nach der Gleichung

$$(100 + x) : (v + x) = 100 : 30$$

$$x = \frac{300 - 10v}{7},$$

d. h. zu 100 ccm eines Branntweins von v Volumprozent sind

Verdünnung des Alkohols auf 30 Vol. Prozent bei 15° C.

Zu 100 ccm Alkohol von Vol.Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser	Zu 100 ccm Alkohol von Vol.Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser	Zu 100 ccm Alkohol von Vol.Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser	Zu 100 ccm Alkohol von Vol.Proz.	sind zuzusetzen ccm Wasser
30	0,0	44	47,1	58	94,9	72	14 ,2
31	3,3	45	50,5	59	89,3	73	146,7
32	6,6	46	53,9	60	101,8	74	150,2
33	10,0	47	57,3	61	105,2	75	153,6
34	13,4	48	60,7	62	108,6	76	157,1
35	16,7	49	64,1	63	112,1	77	160,6
36	20,1	50	67,5	64	115,5	78	164,1
37	23,4	51	70,9	65	119,9	79	167,6
38	26,8	52	74,3	66	122,4	80	171,1
39	30,2	53	77,7	67	125,9	81	174,6
40	33,5	54	81,2	68	129,4	82	178,1
41	36,9	55	84,6	69	132,8	83	181,6
42	40,3	56	88,0	70	136,3	84	185,1
43	43,7	57	91,4	71	139,7	85	188,6

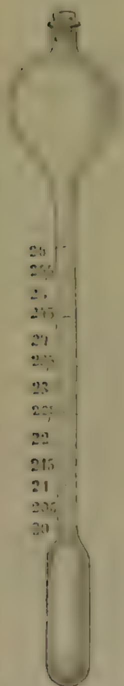


Abb. 48. Roese-Herzfeldt'scher Apparat.

$\frac{300-10x}{x}$ ccm absoluter Alkohol hinzuzufügen, um einen 30 Volumprozent-haltigen zu gewinnen.

Das spezifische Gewicht eines 30 prozentigen Alkohols beträgt bei 15° C. = 0,96564.

100 ccm des 30 prozentigen Alkohols schüttelt man nach Zusatz von 1 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,2857 mit Chloroform und beobachtet, welche Zunahme das letztere nach kräftigem Schütteln erfahren hat.

Man führt diese Prüfung mit dem Roese-Herzfeldt'schen Apparat (s. Abb. 48) aus.

Zu dem Zweck giebt man in den völlig trockenen Apparat mit Hilfe eines langröhrigen Trichters bis zum Teilstriche 20 (= 20 ccm) reinstes, wasserfreies Chloroform von 15° C., füllt hierauf 100 ccm des 30 prozentigen Branntweins hinzu und sodann 1 ccm einer Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,2857. Nach 100 bis 150 maligem Durchschütteln der Flüssigkeiten lässt man absetzen und beobachtet die Zunahme des Chloroform-Volums. Auch bei Abwesenheit von

Fuselöl wird sich das Chloroform-Volum vergrössern und zwar um 1,64. Die über 21,64 ccm sich erhebende Chloroformschicht deutet daher auf einen mehr oder weniger grossen Fuselölgehalt. Durch Versuche ist festgestellt worden, dass eine Steighöhe von 0,01 ccm einem Amylalkoholgehalt von 0,006631 Volumprozent entspricht.

Auf Grund dieser Feststellungen ist von E. Sell folgende Tabelle zur Ermittelung des Fuselölgehaltes ausgearbeitet worden:

ccm	Volumprozent Fuselöl	ccm	Volumprozent Fuselöl
21,64	0	21,96	0,2122
21,66	0.0133	21,98	0,2255
21,68	0,0265	22,00	0,2387
21,70	0,0398	22,02	0,2520
21,72	0,05305	22,04	0,26524
21,74	0,0663	22,06	0,2785
21,76	0,0796	22,08	0,2918
21,78	0,0928	22,10	0,3050
21,80	0,1061	22,12	0,3183
21,82	0,1194	22,14	0,3316
21,84	0,1326	22,16	0,3448
21,86	0,1459	22,18	0,3581
21,88	0,15914	22,20	0,37134
21,90	0,1724	22,22	0,3846
21,92	0,1857	22,24	0,3979
21,94	0,1989	22,26	0,4111

Da man zur Herstellung eines 30 prozentigen Alkohols unter Benutzung der oben mitgeteilten Verdünnungstabelle eine Verdünnung des Destillates eintreten lassen muss, so ist es nötig, die aus der letzten Tabelle entnommene Zahl für das Fuselöl auf den unverdünnten Branntwein umzurechnen.

Bezeichnet f den Fuselölgehalt, a die Anzahl ccm Wasser oder Alkohol, die zu 100 ccm des Destillates hinzugefügt werden mussten, um das spezifische Gewicht 0,96564 zu erreichen, so lässt sich, da f ccm Fuselöl in 100 ccm der $(100 + a)$ ccm Flüssigkeit enthalten sind, folgende Gleichung aufstellen;

$$100 : f = (100 + a) : x$$

$$x = \frac{(100 + a) f}{100}.$$

Die $(100 + a)$ ccm des verdünnten Branntweins entsprechen 100 ccm des ursprünglichen Destillats, die x ccm Fuselöl in den $(100 + a)$

ccm des verdünnten Destillats beziehen sich daher auf 100 ccm des Branntweins, also ist x der Volum-Prozentgehalt des Branntweins an Fuselöl.

Bestimmung des Glycerins in alkoholischen Getränken.

Die Bestimmung des Glycerins auszuführen ist für die Beurteilung von Weinen unerlässlich. Hier kommen meist zwei Methoden in Anwendung: Erstens die Methode, welche in der vom Bundesrat erlassenen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines mitgeteilt ist, und zweitens die Methode, welche von Partheil unter Zugrundelegung der Fox und Wanklyn'schen Vorschläge und Anlehnung an die Baumert-Schaumann'sche Ausführung ausgearbeitet ist.

1. Bestimmung des Glycerins in Weinen mit weniger als 2 g Zucker in 100 ccm.

Man dampft 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm ein, versetzt den Rückstand mit etwa 1 g Quarzsand und so viel Kalkmilch von 40 Prozent Kalkhydrat, dass auf je 1 g Extrakt 1,5 bis 2 ccm Kalkmilch kommen, und verdampft fast bis zur Trockene. Den feuchten Rückstand versetzt man mit 5 ccm Alkohol von 96 Volumprozent, löst die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel los und zerreibt mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Volumprozent zu einem feinen Brei.

Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Man erhitzt die Schale sodann auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zum Beginne des Siedens der Flüssigkeit und giesst die trübe alkoholische Lösung durch einen Trichter in ein 100 ccm Kölbchen. Den in der Schale zurückbleibenden pulverigen Rückstand zieht man unter Umrühren wiederum mit 10 bis 12 ccm Alkohol von 96 Volumprozent heiss aus, giesst den Auszug in das 100 ccm Kölbchen und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt. Dann spült man das auf dem 100 ccm Kölbchen befindliche Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° C. ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Volumprozent auf 100 ccm auf. Nach gehörigem Mischen filtriert man den alkoholischen

Auszug durch ein Faltenfilter in einen eingeteilten Glascylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem Wasserbade (unter Vermeidung eines allzu lebhaften Siedens des Alkohols) eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit kleinen Mengen absoluten Alkohols auf, giesst die Lösung in einen eingeteilten Glascylinder mit Stopfen und wäscht die Schale mit kleinen Mengen absoluten Alkohols nach, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung fügt man dreimal je 7,5 ccm absoluten Aether und schüttelt nach jedem Zusatze tüchtig durch. Der verschlossene Cylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist; hierauf giesst man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Nachdem man den Glascylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und 1 1/2 Raumteilen absolutem Aether nachgewaschen und die Flüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Lösung auf einem heissen, aber nicht kochenden Wasserbade, wobei wallendes Sieden der Lösung vermieden werden muss.

Ist der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden, so stellt man das Gläschen in einen Dampftrockenkasten, lässt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten

$x = 1{,}111 . a$ Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

2. Bestimmung des Glycerins in Weinen mit 2 g oder mehr Zucker in 100 ccm.

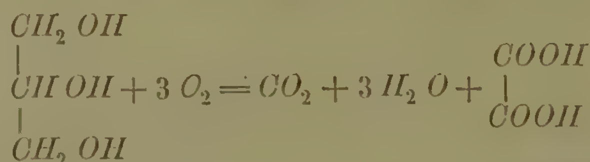
Man erwärmt 50 ccm Wein in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade und versetzt mit 1 g Quarzsand und so lange mit kleinen Mengen Kalkmilch, bis die zuerst dunkler gewordene Mischung eine hellere Farbe und einen laugenhaften Geruch angenommen hat. Das Gemisch erwärmt man auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln und setzt nach dem Erkalten 100 ccm Alkohol von 96 Volumprozent zu. Nach dem Absetzen des sich bildenden Niederschlags filtriert man die alkoholische Lösung und wäscht den Niederschlag mit Alkohol von 96 Volumprozent nach. Das Filtrat dampft man ein und behandelt den Rückstand nach Methode 1) weiter.

Wurden a Gramm Glycerin gewogen, so sind enthalten

$x = 2{,}222 . a$ Gramm Glycerin in 100 ccm Wein.

3. Glycerinbestimmung nach Partheil:

Die Bestimmung des Glycerins nach dieser Methode beruht darauf, dass nach geeigneter Trennung des Glycerins von Begleitkörpern das Glycerin in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydiert wird im Sinne folgender Gleichung:



$$\begin{array}{l} CH_2\,OH \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH_2\,OH \end{array} + 3\,O_2 = CO_2 + 3\,H_2\,O + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

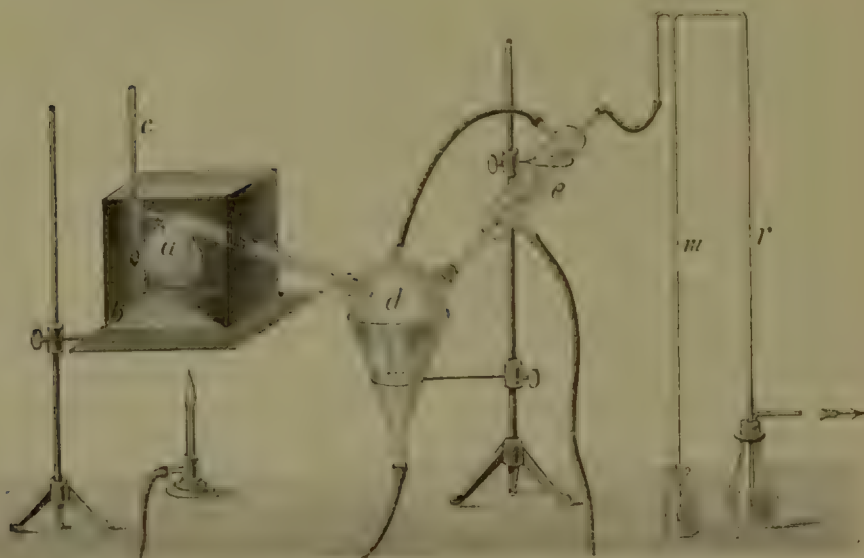


Abb. 49. Apparat zur Glycerinbestimmung nach Partheil.

Partheil verfährt, wie folgt:

50 ccm Wein oder Bier werden nach Zusatz von 2 g Calciumkarbonat bis auf 10—15 ccm eingedampft, die Flüssigkeit durch ein kleines Filter in eine tubulierte, etwa 100 ccm fassende Retorte *a* (Abb. 49) filtriert und das Filter mit wenig Wasser nachgewaschen. Den Tubus der Retorte verschliesst man mit einem weichen Kork, durch dessen Bohrung man einen mit etwas Vaselin bestrichenen Glasstab schiebt. Die Retorte wird hierauf mit einer Kugelvorlage *d*, in deren zweiter Oeffnung ein Kühler eingepasst ist, luftdicht in Verbindung gebracht. Die Retorte placiert man in ein Luftbad, welches aus einem Eisenblech als Boden besteht; die Seitenwände werden aus mit Wasserglas zusammengeklebter Asbestpappe ge-

bildet, und ein Stück Asbestpappe dient als Deckel. Die Vorder- und Rückenwand des Luftbades versieht man zweckmässig mit Fenstern aus Glimmerplatten, die eine Seitenwand mit einem Ausschnitt zur Aufnahme des Retortenhalses. Der Boden der Retorte sei etwa 2—3 cm von der Eisenplatte entfernt. In dem abnehmbaren Deckel des Luftbades ist ein Thermometer befestigt. Man destilliert nun zunächst bei gewöhnlichem Luftdruck bis fast zur Trockene, indem man das Luftbad auf 120° erhitzt. Steigert man die Temperatur höher, so findet leicht ein Überspritzen des Retorteninhalts statt. Während der Destillation ist die Vorlage *d* durch das aus dem Kühler *c* abfliessende Wasser zu kühlen. Das Kühlwasser fliesst von der Oberfläche von *d* in einen untergestellten Trichter und wird von diesem aus weggeleitet.

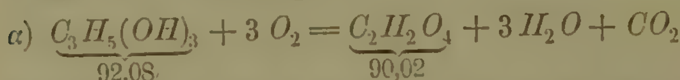
Ist die erste Destillation bei 120° beendet, d. h. das Wasser bis auf Spuren übergegangen, so lässt man die Retorte auf etwa 60° abkühlen, evakuiert den Apparat durch eine Wasserstrahlluftpumpe, welche mit Manometer *m* und Rückschlagventil *r* versehen ist. Ist fast bis auf die Tension des Wasserdampfes evakuiert, so erhöht man die Temperatur des Luftbades auf 180° C. und setzt hierbei, unter einem Druck von 25—30 mm die Destillation noch 1½ Stunden fort. Hierauf lässt man, unter Aufhebung der Druckverminderung abkühlen, bringt durch die Bohrung des Stopfens ca. 10 ccm Wasser in die Retorte und destilliert nochmals bei 120° und gewöhnlichem Luftdruck soweit als möglich ab. Das Glycerin befindet sich alsdann vollständig in der Vorlage *d*. Sollte das Destillat infolge Überspritzens gefärbt sein, was bei extraktreicheren Flüssigkeiten meist der Fall ist, so ist dasselbe in demselben Apparat unter den gleichen Bedingungen noch einmal der Destillation zu unterwerfen.

Das glycerinhaltige Destillat wird nunmehr in einen etwa ½ l fassenden weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben gespült, Vorlage und Kühler nachgespült und die gesamte Flüssigkeit auf etwa 200 ccm verdünnt. In derselben löst man sodann 10 g festes Natriumhydroxyd, versetzt die kalte Lösung mit Kaliumpermanganatlösung von 5%, bis die anfänglich grüne Färbung in ein bleibendes Blauschwarz übergegangen ist, und erwärmt sodann eine Stunde auf dem Wasserbade. Hierauf leitet man in die heisse Mischung gasförmiges Schwefeldioxyd ein, bis eine völlig wasserklare Lösung erzielt ist, und erwärmt mit 20 ccm Eisessig auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale, bis das Schwefeldioxyd verjagt ist. Man verdünnt hierauf auf 200 ccm mit Wasser und fällt mit Calcium-

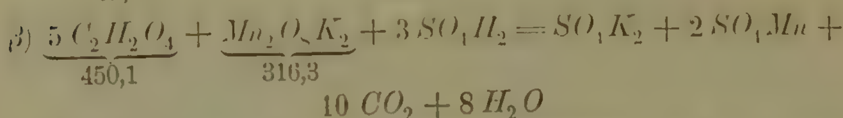
chloridlösung die Oxalsäure aus. Neben dem Calciumoxalat scheiden sich reichliche Mengen Calciumsulfat aus. Den gesamten Niederschlag sammelt man nach dem Absetzen am besten auf einem Asbestfilter, wäscht aus, bis das ablaufende Waschwasser gegen Kaliumpermanganatlösung indifferent ist, und bestimmt die vorhandene Oxalsäure mit titrierter Chamäleonlösung (etwa 5:1000).

Zu diesem Zwecke spült man den Trichter samt dem Asbest in einen Titrierkolben, löst das Calciumoxalat auf dem Wasserbade in verdünnter Schwefelsäure auf und titriert diese heisse Lösung mit Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt.

Nach den Gleichungen:



$$\alpha)\ \underbrace{C_3H_5(OH)_3}_{92,08} + 3\,O_2 = \underbrace{C_2H_2O_4}_{90,02} + 3\,H_2O + CO_2$$



$$\beta)\ \underbrace{5\,C_2H_2O_4}_{450,1} + \underbrace{Mn_2O_8K_2}_{316,3} + 3\,SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

entsprechen je 316,3 Teile Kaliumpermanganat $90,02 \times 5 = 450,1$ Teilen Oxalsäure oder $5 \times 92,08 = 460,4$ Teilen Glycerin. Da 50 ccm Wein oder Bier zur Anwendung kommen, hat man die durch Rechnung nach obigem Ansatz ermittelte Zahl mit 2 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt an Glycerin zu ermitteln.

Diese Partheil'sche Methode der Glycerinbestimmung ist zwar umständlich und für die Praxis des Nahrungsmittelchemikers daher kaum verwendbar, sie liefert aber verlässliche Resultate. Aus didaktischen Gründen dürfte die Methode, weil sie ein durchaus exaktes Arbeiten verlangt und eine grössere Anzahl verschiedener sich aneinander reihender Operationen erforderlich macht, an dieser Stelle eine Würdigung verdienen.

Abscheidung des Cholesterins aus tierischen Fetten.

Wie erwähnt, findet sich das Cholesterin, ein hochmolekularer Alkohol der Zusammensetzung $C_{27}H_{45}OH$, ausser in der Galle, im Blut, im Gehirn als regelmässiger Bestandteil der tierischen Fette. In welchem genetischen Zusammenhang dieser Alkohol zu den Fettsäuren steht, ob es ein Reduktionsprodukt dieser, oder ob das Cholesterin als primärer Körper durch Oxydation in Fettsäuren übergeht, ist noch nicht entschieden. Wahrscheinlich ist das Erstere der Fall. Das Cholesterin ist ein in perlmutterglänzenden

Blättchen krystallisierender farbloser Körper vom Schmelzpunkt 146°—147°.

In Pflanzenfetten findet sich an Stelle des Cholesterins der tierischen Fette das Phytosterin, welches die gleiche empirische Formel wie jenes besitzt, aber in seidenglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 132°—133° krystallisiert. Das optische Drehungsvermögen ist bei beiden Körpern nahezu das gleiche. O. Hesse fand für Cholesterin aus Gallensteinen die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -(36{,}61 + 0{,}249p)$, für das Phytosterin $= -34{,}2°$.

Die Farbreaktionen beider sind ebenfalls nahezu die gleichen.

a. Liebermann's Reaktion: Reine konzentrierte Schwefelsäure wird in eine kalt gehaltene, gesättigte Lösung von Cholesterin (Phytosterin) in Essigsäureanhydrid getropft. Die Lösung wird hierbei rosenrot-blau-grün.

b. Hesse's Reaktion: Einige Centigramm Cholesterin (Phytosterin) werden in 2 ccm Chloroform gelöst und mit 2 ccm Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,76 geschüttelt. Die Chloroformlösung färbt sich blutrot.

Die einzigen Unterschiede, die zwischen Cholesterin und Phytosterin bisher aufgefunden wurden und für die praktische Prüfung nutzbar gemacht werden können, sind die Verschiedenheiten des Schmelzpunktes und der Krystallform. Diese beiden Momente sind denn auch von Salkowski herangezogen worden, als ihm die Frage vorgelegt wurde, Pflanzenfett in einem tierischen Fett (Leberthran) nachzuweisen. Salkowski fand, dass das aus einem mit Pflanzenfett verfälschten Leberthran abgeschiedene Cholesterin einen Schmelzpunkt besass, der zwischen dem des reinen Cholesterins und des Phytosterins lag. Des weiteren wurden die Krystallformen des Cholesterin-Phytosterin-Gemisches für das Vorhandensein eines solchen für beweiskräftig erachtet. Die Salkowskische Arbeit ist neuerdings von Wichtigkeit geworden für die Prüfung des Schweinefettes, das in zunehmendem Maasse Verfälschungen, besonders mit Talg und Baumwollensamenöl ausgesetzt ist.

Mit der Ausarbeitung von Methoden für die Abscheidung des Cholesterins, bez. Phytosterins aus Fetten haben sich ausser Salkowski neuerdings Forster und Riechelmann, Hilger und Juckenack, Zetzsche und besonders eingehend und erfolgreich A. Bömer beschäftigt. Im Nachfolgenden ist die Bömer'sche Methode der Abscheidung zur Ausführung empfohlen.

Abscheidung des Cholesterins aus Schweinefett, beziehentlich des Phytosterins aus Baumwollensamenöl.

50 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 1 *l* Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g Kaliumhydroxyd + 1 *l* Alkohol von 70° Tr.) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler[1]) — als solcher kann ein etwa 3/4 m langes, hinreichend weites Glasrohr dienen — verseift, wobei man anfangs häufig und kräftig umschüttelt, bis der Kolbeninhalt beim Schütteln klar geworden ist, und dann noch 1/2 bis 1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln die Seife auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf giebt man die Seifenlösung noch warm in einen Schütteltrichter von etwa 1 bis 1 1/2 Liter Inhalt und spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit 200 ccm Wasser in den Schütteltrichter. Nachdem die Seifenlösung hinreichend abgekühlt ist, setzt man 500 ccm Äther hinzu und schüttelt den Inhalt etwa 1/2 bis 1 Minute unter mehrmaligem Öffnen des Hahnes oder Stopfens kräftig durch. Nachdem die Mischung 2 bis 3 Minuten der Ruhe überlassen ist, hat sich die Ätherlösung vollständig klar abgesetzt. Man trennt sie in der üblichen Weise von der Seife, filtriert wenn nötig, um etwa vorhandene geringe Wassermengen zu entfernen, in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben und destilliert den Äther nach Zusatz von 1—2 Bimsteinstückchen ab. Die Seife schüttelt man noch 2 bis 3 mal in derselben Weise mit 200 bis 250 ccm Äther aus, giebt die Ätherlösung jedesmal zu dem Destillationsrückstande der vorhergehenden Ausschüttelung und destilliert die Auszüge in derselben Weise ab.

Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben in dem Kolben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück[2]). Man entfernt dieselben durch Eintauchen in das kochende Wasserbad unter Einblasen von Luft und verseift den vorwiegend aus Cholesterin (beziehentlich Phytosterin) und der durch den Äther gelösten Seife bestehenden Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen unverseiften Fettes nochmals mit 100 ccm obiger Kalilauge etwa 5 bis 10 Minuten im Wasserbade am Rückflusskühler (wie oben angegeben). Den Inhalt des Kolbens führt man

1) Zieht man ein Verseifen ohne Rückflusskühler vor, so ergänzt man nach dem Wägen des Kolbens vor und nach der Verseifung die verdunstete Alkoholmenge.

2) Bei langsamem Erkalten scheiden sich meist aus dieser Lösung bereits gut ausgebildete Kryställchen von Cholesterin, beziehentlich Phytosterin ab.

alsdann sofort in einen kleinen Scheidetrichter über, spült mit 20 ccm Wasser nach, setzt nach hinreichendem Erkalten 80—100 ccm Äther hinzu und schüttelt etwa 1/2 bis 1 Minute kräftig durch. Nachdem sich (etwa in 2 bis 3 Minuten) die Ätherlösung klar abgesetzt hat, lässt man die untenstehende wässerig-alkoholische Schicht abfliessen und wäscht die Ätherlösung 3 mal mit 5 bis 10 ccm Wasser. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther zur Entfernung etwa vorhandener Wassertröpfchen in ein kleines Becherglas oder einen Erlenmeyer-Kolben und dunstet oder destilliert den Äther langsam ab.

Beim Trocknen im Wasserbade erhält man einen festen, bei tierischen Fetten schön strahlig krystallinischen Rückstand, der das Cholesterin, beziehentlich Phytosterin enthält, und aus welchem diese Körper durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein dargestellt werden.

Übungsbeispiele.

1. **Alkoholbestimmung im Biere, verbunden mit einer Extraktbestimmung.** (s. dort.)

Die Lagerbiere enthalten 3,5—5 Gewichts-Prozent Alkohol und 5,5—7 Prozent Extrakt.

Das Weissbier (obergäriges Bier) enthält 2,5—3 Gewichts-Prozent Alkohol und 4—5,5 Prozent Extrakt.

2. **Alkoholbestimmung in Wein, verbunden mit einer Extraktbestimmung.** (s. dort.)

Die Mosel- und Rheinweine enthalten 7—10 Gewichts-Prozent Alkohol und 2,2—3 Prozent Extrakt.

3. **Fuselölbestimmung mit dem Roese-Herzfeldtschen Apparat in einem** künstlichen Gemisch von Gärungsamylalkohol und 50prozentigem Weingeist.

4. **Glycerinbestimmungen.** Nach der sogenannten „Reichsmethode“ und nach Partheil in künstlichen Gemischen.

z. B.	a.	Dextrose 10,0 g	b.	Dextrose 100,0 g
		Glycerin 5,0 g		Glycerin 10,0 g
		Alkohol 100,0 g		Alkohol 100,0 g
		Wasser auf 1 l verdünnt.		Wasser auf 1 l verdünnt.

5. **Cholesterin- und Phytosterinbestimmungen.**

a) Nach der Bömerschen Methode ist aus 50 g Schweinefett das Cholesterin, aus 50 g Baumwollensamenöl das Phytosterin abzuscheiden. Von den aus Alkohol umkrystallisierten Präparaten sind mikroskopische Bilder anzufertigen und die Schmelzpunkte zu nehmen.

Zum Umkrystallisieren des Cholesterins, bez. Phytosterins aus Alkohol empfiehlt sich am besten, wie folgt, zu verfahren:

Man löst das Cholesterin, bez. Phytosterin in wenig kaltem, absolutem Alkohol, fügt einige Tropfen destilliertes Wasser hinzu, bis die dabei entstehende Trübung nicht wieder verschwindet und erhitzt bis zur Wiederauflösung des Gefällten. Das Cholesterin, bez. Phytosterin krystallisiert dann in den charakteristischen Formen aus.

b) Aus einem durch Zusammenschmelzen von 25 g Baumwollensamenöl, 25 g Talg und 50 g Schweinefett hergestellten Gemisch wird nach der Bömerschen Methode das Cholesterins isoliert und dieses aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt und die Krystallformen des Cholesterin-Phytosteringemisches werden festgestellt.

Da die Ester des Phytosterins einen höheren Schmelzpunkt zeigen, als diejenigen des Cholesterins — also umgekehrt wie die Schmelzpunkte der freien Alkohole — so hat Bömer neuerdings empfohlen, zum Nachweis des Phytosterins dessen Essigsäure- und Buttersäureester darzustellen.

XI. Nachweis und Bestimmung ätherischer Öle und anderer Riechstoffe.

In vielen Nahrungs- und Genussmitteln, besonders den Gewürzen, kommen als wertbestimmende Körper der letzteren ätherische Öle vor. Der Nachweis, die Identifizierung und die quantitative Bestimmung derselben bietet daher ein erhebliches Interesse dar.

Von ätherischen Ölen, die hier in Frage kommen, sollen genannt werden:

Das ätherische Öl des Pfeffers, das Senföl, Zimmtöl, Nelkenöl, Kümmelöl, Anisöl, denen sich noch das Vanillin anschliesst.

Die ätherischen Öle sind mit Wasserdämpfen flüchtige, sich in Wasser nur in geringer Menge lösende, grösstenteils ölartig auf Wasser schwimmende Flüssigkeiten, die aus Kohlenwasserstoffen (Terpenen), Aldehyden, Säuren, Ketonen, Phenolen, Estern oder Gemischen dieser bestehen. Die ätherischen Öle besitzen meist einen angenehmen Geruch, an welchem sie erkannt werden können.

Bei der Wertbestimmung verschiedener Gewürze spielt die Menge der in ihnen enthaltenen ätherischen Öle und die Beschaffenheit dieser eine nicht unwichtige Rolle. Im Nachfolgenden seien daher einige Methoden der Abscheidung ätherischer Öle aus Gewürzen angegeben, während die Methoden der Erkennung der

Gewürze in Pulverform im botanisch-mikroskopischen Teil dieses Buches abgehandelt sind.

Die Quantitätsbestimmungen ätherischer Öle in Gewürzen werden meist in der Weise ausgeführt, dass man das klein geschnittene oder gepulverte Gewürz in einen Kolben mit doppeltdurchbohrtem Stopfen giebt, durch dessen eine Öffnung das bis auf den Boden des Kolbens geführte und mit einem Dampfentwickler in Verbindung stehende Glasrohr reicht; durch die andere Öffnung des Stopfens ist ein unterhalb des Stopfens abgeschnittenes, über dem Stopfen durch eine Biegung in einen Liebigschen Kühler mündendes Glasrohr gesteckt. Man schüttelt das Gewürz mit etwas Wasser an, erwärmt auf dem Wasserbade und treibt durch den lebhaft eintretenden Dampfstrom das ätherische Öl ab. Es sammelt sich auf dem in der Vorlage sich kondensierenden Wasser. Man sättigt dieses mit Natriumchlorid und schüttelt die Lösung mit Äther aus, welcher das ätherische Öl aufnimmt. Verdampft man den Äther bei sehr geringer Wärme, so bleibt das ätherische Öl zurück und kann zur Wägung gebracht werden. Dass diese Methode absolut genaue Resultate nicht geben kann, liegt auf der Hand, denn beim Abdampfen des Äthers verdunsten auch meist kleine Mengen des ätherischen Öles.

Bessere Resultate erhält man, wenn die Natur des ätherischen Öles gestattet, es beim Gelangen in die Vorlage in chemischer Bindung unlöslich abzuscheiden. Die nachfolgenden Beispiele werden dies erläutern.

Das ätherische Öl des schwarzen Pfeffers.

Von den bekannten Bestandteilen dieses Öles sind das Phellandren (Terpen $C_{10}H_{16}$) und Cadinen (Sequiterpen $C_{15}H_{24}$) zu nennen.

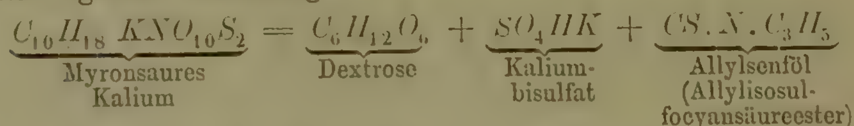
Man bestimmt das ätherische Öl des Pfeffers nach der oben mitgeteilten Methode oder verfährt in etwas modifizierter Weise, wie folgt:

Man extrahiert 20 g Pfefferpulver im Soxhlet-Apparat mit Äther, verdunstet die ätherische Lösung bei niedriger Temperatur, trocknet und wägt den Rückstand. Hierauf treibt man mit Wasserdämpfen aus dem Rückstande, welcher vorwiegend fettes und ätherisches Öl enthält, letzteres ab, trocknet sodann den Fettrückstand und bestimmt dessen Gewicht von neuem. Aus der Differenz der ersten und zweiten Wägung erfährt man den Gehalt an ätherischem Öl.

Der schwarze Pfeffer liefert 1,3—2,2 Prozent ätherisches Öl.

Senföl.

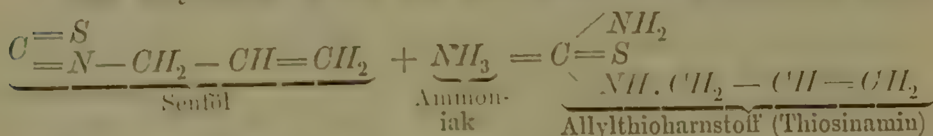
Das Senföl, welches durch Destillation von zerstossenem schwarzen Senfsamen (Brassica nigra oder Sinapis nigra) mit Wasserdämpfen gewonnen wird, ist nicht fertig im Senfsamen gebildet, sondern entsteht durch die Einwirkung eines darin vorkommenden Fermentes, des Myrosins, auf das Glykosid myronsaures Kalium bei Gegenwart von Wasser. Die Reaktion vollzieht sich schon bei 0°, und es bildet sich hierbei in geringer Menge Rhodanallyl. Die Zersetzung des myronsauren Kaliums geschieht im Sinne folgender Gleichung:



$$\underbrace{C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2}_{\text{Myronsaures Kalium}} = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose}} + \underbrace{SO_4HK}_{\text{Kaliumbisulfat}} + \underbrace{CS.N.C_3H_5}_{\text{Allylsenföl (Allylisosulfocyansäureester)}}$$

Zur quantitativen Senfölbestimmung übergiesst man 50 g Senfmehl in einem 750 g Wasser fassenden Kolben mit so viel Wasser, dass nach gehörigem Umschwenken ein dünner Brei erhalten wird. Man destilliert nun mit Wasserdämpfen das Senföl ab und fängt das Destillat in 50 ccm Ammoniakflüssigkeit auf.

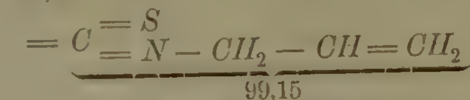
Das Allylsenföl bildet mit dem Ammoniak Allylthioharnstoff:



$$\underbrace{C{=S \atop =N-CH_2-CH=CH_2}}_{\text{Senföl}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{C{NH_2 \atop =S \atop NH.CH_2-CH=CH_2}}_{\text{Allylthioharnstoff (Thiosinamin)}}$$

Man behandelt das Destillat hierauf mit einem geringen Überschuss von Silbernitratlösung, lässt unter öfterem Umschütteln an einem dunklen Ort 10–12 Stunden stehen und bringt das ausgefällte Silbersulfid (Ag_2S) auf ein getrocknetes und gewogenes Filter. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakalischem Wasser, darauffolgend mit gewöhnlichem Wasser aus, trocknet und wägt.

1 Molekül $\underset{247{,}92}{Ag_2S}$ entspricht 1 Molekül Senföl



$$= \underbrace{C{=S \atop =N-CH_2-CH=CH_2}}_{99{,}15}$$

$$247{,}92 : 99{,}15 = 1 : x$$

$$x = \frac{99{,}15}{247{,}92} = 0{,}4 \text{ abgerundet.}$$

Man müsste demgemäss, um das erhaltene Schwefelsilber auf Senföl umzurechnen, ersteres mit der Zahl 0,4 multiplizieren. Er-

fahrungsgemäss besteht aber das Senföl nicht allein aus Allylsulfocyansäureester, sondern enthält noch schwefelreichere Verbindungen in kleiner Menge beigemischt.

Nach E. Dietrich's Vorschlag multipliziert man die erhaltene Menge Schwefelsilber mit der Zahl 0,4301. Hat man, wie oben, 50 g Senfmehl zur Destillation verwendet, so erhält man den Prozentgehalt durch weitere Multiplikation mit 2.

Aus russischem Senfsamen wurden in meinem Laboratorium nach dieser Methode 0,428 Prozent, ein anderes Mal 0,4635 Prozent Senföl ermittelt.

Holländische Samen geben nach Schimmel & Co. 0,7—0,8, italienische 0,6—0,7, ostindische 0,6—0,7, deutsche 0,7 Prozent Senföl.

Zimmtöl oder Cassiaöl.

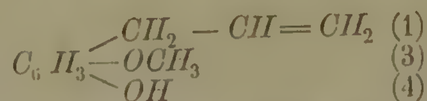
Man unterscheidet drei Sorten Zimmt, Ceylon-Zimmt (von Cinnamomum acutum), Chinesischen Zimmt (Cinnamomum Cassiae), Malabar-Zimmt, die sogenannte Cassia lignea oder den Holzzimmt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen erhält man das ätherische Öl, welches im Wesentlichen aus Zimmtaldehyd $C_6H_5CH = CH - CHO$, Essigsäurezimmtester $C_6H_5CH = CHCH_2OCOCH_3$ und β-Methyläthercumarsäurealdehyd besteht. Das Cassiaöl aus Rinde enthält mindestens 75 Prozent Zimmtaldehyd, meist mehr (bis über 80 Prozent); der Aldehyd bestimmt daher den Wert eines Öles nicht nur, sondern auch die Rinde, woraus das Öl durch Destillation gewonnen werden kann.

Es ist daher wünschenswert, um den Wert eines Zimmts festzustellen, einerseits die Menge des daraus durch Destillation zu gewinnenden Öles und andererseits den Aldehydgehalt dieses Öles zu bestimmen. Das Cassiaöl wird nach der oben erläuterten Methode aus der Zimmtrinde abgeschieden (— es kommt darin zu ca. 1,2 Prozent vor) und das Öl sodann auf seinen Aldehydgehalt geprüft. Diese Prüfung wird man nach der Schimmelschen Methode nur vornehmen können, wenn man ca. 1 Kilo Zimmtrinde mit Wasserdämpfen destilliert — was von dem Nahrungs- und Genussmittelexperten meist nicht ausgeführt werden dürfte. Die sehr einfache Schimmelsche Methode der Ölprüfung beruht darauf, dass ein bestimmtes Volum Cassiaöl mit

Natriumbisulfitlösung geschüttelt wird, welche den Aldehyd aufnimmt und dadurch das Volum des Öls vermindert. Man benutzt hierzu ein besonderes Glaskölbchen von ungefähr 100 ccm Inhalt mit einem etwa 13 cm langen Halse von 8 mm innerer Weite, der in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt ist. Mit einer Pipette giebt man 10 ccm des zu prüfenden Öles in das Kölbchen, schüttelt mit ca. 20 ccm einer 30 prozentigen Natriumbisulfitlösung und setzt in ein siedendes Wasserbad. Ist das anfangs entstandene Gerinnsel flüssig geworden, so fügt man noch so viel derselben Natriumbisulfitlösung hinzu, dass der Kolben zu stark $^3/_4$ angefüllt ist. Man erwärmt unter häufigerem Umschütteln noch einige Zeit im Wasserbade, bis der Zimmtaldehydgeruch verschwunden ist und auf der Salzlösung ein klares Öl schwimmt. Nach dem Erkalten füllt man das Kölbchen mit Natriumbisulfitlösung, dass das Öl in den Hals steigt und die untere Grenze der Ölschicht mit der unteren Marke des Kölbchens zusammenfällt. Man liest das Volum des übrig gebliebenen Öls an der im Halse des Kölbchens befindlichen Skala ab. Durch Subtraktion der Cubikcentimeter von 10 und Multiplikation der so erhaltenen Zahl mit 10 erfährt man den Prozentgehalt des Cassiaöls an Zimmtaldehyd.

Nelkenöl.

Das Nelkenöl, Oleum Caryophyllorum, wird aus den getrockneten Blütenknospen des Nelkenbaumes, Caryophyllus aromaticus, mit Wasserdämpfen destilliert. Es ist bis zu 20 % darin enthalten. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 1,060 und 1,065, der Siedepunkt gegen 250°. Das Nelkenöl besteht hauptsächlich aus Eugenol, einem Phenol der Formel $C_{10}H_{12}O_2$ und der Konstitution:



$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2 - CH = CH_2 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$$

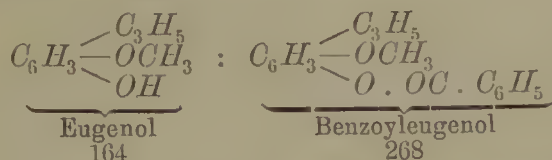
neben Estern und Caryophyllen, einem Sesquiterpen. Man kann mit einer Quantitätsbestimmung des in Nelken enthaltenen Öles (nach der Destillationsmethode) eine Eugenolbestimmung des abgeschiedenen Öles verbinden, wenn man nach meiner Methode, wie folgt, verfährt:

In einem ca. 150 ccm fassenden tarierten Becherglas werden 5 g Nelkenöl mit 20 g Natronlauge [15 % $NaOH$ haltend] übergossen

und 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmässig verteilt ist. Die Bildung von Benzoyleugenol vollzieht sich nach wenigen Minuten.

Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist, und lässt abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Flüssigkeit ab, übergiesst den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von neuem mit 50 ccm Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen des Esters auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten und wiederholt das Auswaschen in gleicher Weise mit 50 ccm Wasser. Das überschüssige Natron, sowie das Natriumsalz sind dann entfernt.

Das noch feuchte Benzoyleugenol wird im Becherglase sogleich mit 25 ccm Alkohol von 90 Gewichtsprozent übergossen, auf dem Wasserbade unter Umschwenken erwärmt, bis Lösung erfolgt ist, und das Umschwenken des vom Wasserbade entfernten Becherglases so lange fortgesetzt, bis das Benzoyleugenol in klein krystallinischer Form auskrystallisiert ist. Das ist nach wenigen Minuten der Fall. Man kühlt sodann auf eine Temperatur von 17° ab, bringt den krystallinischen Niederschlag auf ein Filter von 9 cm Durchmesser und lässt das Filtrat in einen graduierten Cylinder einlaufen. Es werden bis gegen 20 ccm desselben mit dem Filtrate angefüllt werden; man drängt die auf dem Filter noch im Krystallbrei vorhandene alkoholische Lösung mit so viel Alkohol von 90 Gewichtsprozent nach, dass das Filtrat im ganzen 25 ccm beträgt, bringt das noch feuchte Filter mit dem Niederschlag in ein Wägegläschen (letzteres war vorher mit dem Filter bei 101° getrocknet und gewogen) und trocknet bei 101° bis zum konstanten Gewicht. Von 25 ccm 90prozentigen Alkohols werden bei 17° = 0.55 g reines Benzoyleugenol gelöst, welche Menge dem Befund an Benzoyleugenol hinzugezählt werden muss.



Bezeichnet *a* die gefundene Menge Benzoesäureester, *b* die angewandte Menge Nelkenöl (gegen 5 g), und filtriert man 25 ccm alkoholischer Lösung vom Ester unter den oben erläuterten Be-

dingungen ab, so findet man den Prozentgehalt des Nelkenöles an Eugenol nach der Formel

$$\frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67\,.\,b}.$$

Diese Formel resultiert aus den beiden Gleichungen:

$$268 : 164 = (a + 0{,}55) : \text{Eugenol}$$

$$\text{Eugenol} = \frac{164\,.\,(a + 0{,}55)}{268}.$$

$$\text{Daher } b : \frac{164\,.\,(a + 0{,}55)}{268} = 100 : x$$

$$x = \frac{164\,.\,(a + 0{,}55)\,.\,100}{268\,.\,b} = \frac{4100\,(a + 0{,}55)}{67\,.\,b}.$$

Kümmelöl.

Kümmel werden die Früchte der Umbellifere Carum Carvi genannt. Kümmel wird in Deutschland, Holland, Österreich, Schweden und Norwegen, Russland kultiviert, aber auch von wildwachsenden Pflanzen gesammelt. Er ist ein beliebtes Gewürz, das mannigfache Verwendung findet. Je reicher der Kümmel an ätherischem Öl, desto geschätzter ist er. Der Gehalt des Kümmels an ätherischem Öle beträgt 4—7 %.

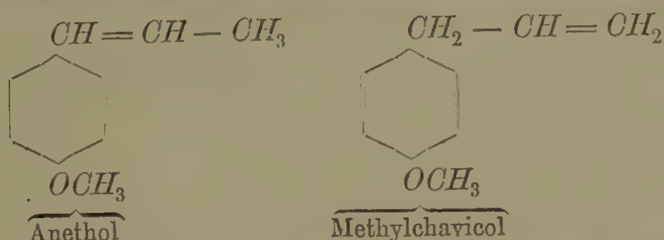
Das Kümmelöl besteht im Wesentlichen aus dem Terpen Limonen, $C_{10}H_{16}$, und dem Keton Carvon, $C_{10}H_{14}O$. Eine quantitative Bestimmung des ätherischen Öles des Kümmels kann nach der oben erläuterten allgemeinen Methode vorgenommen werden. An einer praktischen Methode für die quantitative Bestimmung des Carvons im Kümmelöl fehlt es zur Zeit noch.

Anisöl.

Anis sind die Früchte der Umbellifere Pimpinella Anisum. Man unterscheidet im Handel deutschen (thüringischen, ostpreussischen), russischen, mährischen, italienischen, spanischen Anis. Der Gehalt des Anis an ätherischem Öl beträgt 1,9—3,2 %.

Das Anisöl besteht im Wesentlichen aus zwei Bestandteilen, von denen der eine, das Anethol, in der Hauptmenge vorhanden und bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Das Anethol verleiht dem Anisöl den charakteristischen Geruch. Neben dem Anethol kommt in dem Öl das jenem isomere Methylchavicol vor, welches flüssig ist.

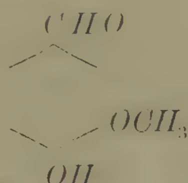
Anethol ist der Methylester des Parapropenylphenols, das Methylchavicol ist ein Paraallylphenolmethylester.



Zur Charakterisierung des aus dem Anis durch Destillation gewonnenen Öles dient sein physikalisches Verhalten. Der Erstarrungspunkt des Anisöles liegt zwischen + 14° und + 19° C. Geschmolzen bildet es eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 0.980—0.990. Die optische Drehung ist sehr schwach nach links.

Vanillinbestimmung der Vanille.

Die Vanille des Handels entstammt der zu den Neottieae gehörigen, im östlichen Mexiko heimischen und in den Tropen viel kultivierten Vanilla planifolia. Die Vanilleschoten enthalten als wesentlichen Riechbestandteil das Vanillin, ein Methylprotocatechualdehyd vom Schmelzpunkt 81°.



Die quantitative Vanillinbestimmung der Vanille geschieht nach Tiemann und Haarmann, wie folgt:

30 bis 50 g fein zerschnittene und mit trockenem Sand verriebene Vanille lässt man in einer Stöpselflasche mit 1 bis 1½ Liter Äther stehen, zieht den Rückstand nochmals mit 1 Liter Äther aus, giesst den Äther von der Vanille ab und wäscht diese auf einem Filter mit Äther aus. Von den vereinigten ätherischen Auszügen destilliert man den Äther bis auf 150—200 ccm ab und schüttelt den Rückstand 10 bis 20 Minuten lang mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Wasser und kalt gesättigter Natriumbisulfitlösung, giesst ab und schüttelt die ätherische Lösung abermals mit 100 ccm des Bisulfit-

gemisches. Die vereinigten Ausschüttelungen schüttelt man zunächst nochmals mit 200 ccm reinem Äther aus und zerlegt die Bisulfitverbindung des Vanillins durch schwaches Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Nach der Zerlegung entfernt man die schweflige Säure durch einen Luftstrom und schüttelt 3 bis 4 mal mit je 400—500 ccm Äther das Vanillin aus. Den Äther destilliert man im Wasserbade von 50—60 ° C. bis auf ein kleines Volum ab und lässt den letzten Teil der Ätherlösung auf einem Uhrglas bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Das krystallisiert zurückbleibende Vanillin trocket man über Schwefelsäure.

Verfasser erhielten aus	Mexiko-Vanille	1,32—1,69 %	Vanillin.
	Bourbon-Vanille	0,75—2, 9 %	„
	Java-Vanille	1,56—2,75 %	„

Übungsbeispiele:

1. Vergleichende Prüfung verschiedener Pfeffersorten hinsichtlich des Gehaltes an ätherischem Öl.
2. Vergleichende Prüfung verschiedener Senfmehle auf die aus ihnen zu erhaltenden Mengen Senföl.
3. Zimmtaldehydbestimmung in käuflichem Zimmtöl.
4. Eugenolbestimmung in Nelkenöl.
5. Vanillinbestimmung der Vanille.

XII. Nachweis und Bestimmung organischer Säuren und ihrer Verbindungen.

In den Nahrungs- und Genussmitteln finden sich organische Säuren teils in freier, teils in gebundener Form. Sie sind nur in vereinzelten Fällen wertbestimmend für jene. Es kann bei einem in den Handel gebrachten Citronensaft die darin enthaltene Menge Citronensäure, bei einem Essig die Essigsäuremenge zur Wertschätzung dieser Substanzen herangezogen werden. Neben quantitativen Bestimmungen wird in diesen Fällen aber auch eine Qualitätsprüfung notwendig sein durch die Feststellung, dass der Säurecharakter wirklich und allein durch die betreffende Säure bedingt ist, und dass nicht etwa in betrügerischer Absicht z. B. die Citronensäure eines Citronensaftes durch billigere Ersatzmittel, die Essigsäure in einem Essig teilweise durch Mineralsäuren ersetzt sind.

Der Nachweis und die Bestimmung freier Säuren in Nahrungs-

und Genussmitteln erweisen sich aber noch nach anderer Richtung hin vielfach als notwendig und wertvoll, und zwar

1) zur Feststellung der normalen Beschaffenheit eines Nahrungs- oder Genussmittels (z. B. Gehalt des Weines an flüchtigen Säuren und an Weinsäure);
2) zur Feststellung des Verdorbenseins von Substanzen (z. B. Milchsäuregehalt in verdorbenen Früchten, im Bier);
3) zur Feststellung des Grades der Giftigkeit in zu Genusszwecken verwendeten Substanzen (z. B. zu hoher Gehalt an Oxalsäure in den Rumex-Arten oder in den Rhabarberstengeln).

Von den Verbindungen organischer Säuren sind es besonders die Ester und Salze, deren Bestimmung aus diesem oder jenem Grunde zur Ausführung gelangen muss.

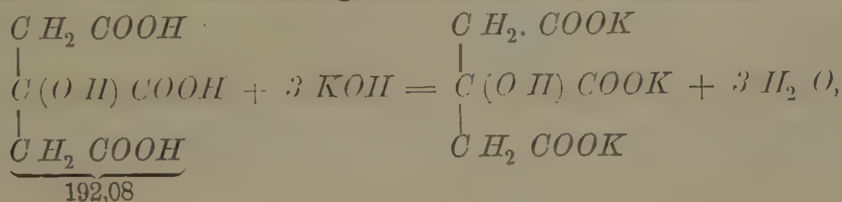
Zu den Frucht- und Rumessenzen werden meist auf synthetischem Wege hergestellte Ester verwendet, so der Ameisensäureäthylester, Essigsäureäthylester, Acetessigester, Buttersäureester u. s. w.

In einigen Nahrungsmitteln ist das Verhältnis der den Estern zu Grunde liegenden flüchtigen organischen Säuren zu den nichtflüchtigen für die Beurteilung der Unverfälschtheit von Wichtigkeit. So kommen in der Butter mehr als in jedem anderen tierischen Speisefett an Glycerin gebundene, mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren vor, so dass durch eine quantitative Bestimmung dieser festgestellt werden kann, ob die Butter mit fremden Fetten in betrügerischer Absicht vermischt ist.

Handelt es sich um die Bestimmung des Säuregehaltes einer sauren Flüssigkeit, deren Säure bekannt oder durch qualitative Reaktionen identifiziert ist, so genügt es meist, auf titrimetrischem Wege die Bestimmung auszuführen.

Citronensäurebestimmung im Citronensaft.

Es soll der Citronensäuregehalt eines Citronensaftes festgestellt werden. Zur Neutralisierung von 10 ccm des Saftes wären 15 ccm Normalkalilauge erforderlich, so entsprechen diese, da



$$\underbrace{\begin{matrix} CH_2\,COOH \\ | \\ C(OH)\,COOH \\ | \\ CH_2\,COOH \end{matrix}}_{192,08} + 3\,KOH = \begin{matrix} CH_2.\,COOK \\ | \\ C(OH)\,COOK \\ | \\ CH_2\,COOK \end{matrix} + 3\,H_2O,$$

also durch 1 ccm Normalkalilauge $\frac{192{,}08}{3 \cdot 1000} = 0{,}064$ g Citronensäure angezeigt wird, $0{,}064 \times 15 = 0{,}96$ g Citronensäure.

Eine gewichtsanalytische Bestimmung der Citronensäure führt man nach Creuse derart aus, dass man die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und hierauf mit dem doppelten Volum Alkohol (von 95%) versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag von Baryumcitrat abfiltriert, mit Alkohol von 63% nachgewaschen, hierauf das Baryumcitrat in Baryumsulfat übergeführt und dieses gewogen.

Enthält eine Flüssigkeit neben Citronensäure auch Weinsäure, so bewirkt man nach Fleischer eine quantitative Trennung beider Säuren, wie folgt: Die mit Essigsäure angesäuerte Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volum Alkohol von 95% versetzt. Nach einstündigem Stehen wird das abgeschiedene Kaliumbitartrat auf einem Filter gesammelt und mit einem Gemisch aus 1 Volum Wasser und 2 Volumen Alkohol abgewaschen. Aus dem Filtrat fällt man mit Bleiacetat die Citronensäure, wäscht den Niederschlag mit 50prozentigem Weingeist aus und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Dieses Filtrat, welches die Citronensäure enthält, wird mit ½ Normal-Ammoniak titriert.

Essigprüfung.

Unter Essig wird eine Flüssigkeit verstanden, welche entweder nur aus 3 bis 12% reiner Essigsäure und Wasser besteht oder ausserdem noch jene Extraktivstoffe enthält, welche aus den zur Darstellung des Essigs dienenden Substanzen (Wein, Bier, Obstwein, Trester- oder Malzauszug) in entsprechenden Mengen in die Flüssigkeit gelangen können. Aromatische Essige, wie Estragon-, Himbeeren-, Erdbeeren-Essig u. s. w., enthalten auch die Extraktivstoffe der betreffenden Pflanzenteile. Die im Handel als „Essig" zu bezeichnende Flüssigkeit muss einen Gehalt von mindestens 3% Essigsäure besitzen. Essig muss absolut frei sein von freien anorganischen (Mineral-) Säuren und den Oxyden schwerer Metalle, sowie von sogenannten empyreumatischen Stoffen, welche in unreiner, aus Holz dargestellter Essigsäure enthalten sind.[1])

Zur Prüfung eines Essigs auf freie Mineralsäuren ist das Verhalten derselben gegenüber gewissen organischen Farbstoffen,

---

[1]) Vgl. Codex alimentarius austriacus.

auf welche die Essigsäure selbst verändernd nicht einwirkt, in Vorschlag gebracht worden.

Als solche Farbstoffe finden Verwendung: Methylviolett, Tropäolin 00, Rosanilinchlorhydrat, ferner Phloroglucin bei Gegenwart von Vanillin, bez. Coniferin.

Nachweis von Mineralsäuren durch

a) Methylviolett. 0,1 g Methylviolett löst man in 1 l Wasser und fügt von dieser Lösung 4 bis 5 Tropfen zu 20 ccm Essig. Sind freie Mineralsäuren zugegen, so entsteht eine blaugrüne bis grüne Farbe.

b) Tropäolin 00. Einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Tropäolin rufen in 20 ccm mineralsäurehaltigem Essig eine rote Fällung hervor. Man soll noch 0,1—0,05% freie Mineralsäure auf diese Weise erkennen können.

c) Rosanilinchlorhydrat. Zu 1 ccm des in einer flachen Porzellanschale verteilten Essigs lässt man einen Tropfen einer alkoholischen Lösung von Rosanilinchlorhydrat (25 g Fuchsin in 100 ccm 99 prozentigen Alkohols) hinzutropfen. Bei Anwesenheit von Mineralsäuren nimmt die Flüssigkeit selbst bei nur 1 pro Mille Gehalt eine schmutzig gelbe Farbe an, während reiner Essig die rotviolette Färbung des Fuchsins nicht verändert, vielmehr deren Intensität noch steigert.

d) Phloroglucin und Vanillin (nach Nickel). Setzt man dem zu untersuchenden Essig reichlich Phloroglucin zu, hierauf ein Stück Coniferen- oder Bambusaholz und kocht zur vollständigen Lösung des Phloroglucins auf, so entsteht bei Gegenwart von Mineralsäuren nach und nach eine kräftige Färbung.

Zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes werden 10 ccm Essig mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und unter Hinzufügung von Phenolphtaleïn als Indikator mit Normal-Kalilauge oder Normal-Ammoniak titriert.

1 ccm Normal-Lauge entspricht 0,06 g Essigsäure ($CH_3\,COOH$).

Um die durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 10 erhaltenen Volumprozente auf Gewichtsprozente umzurechnen, dividiert man die ermittelte Zahl durch das spezifische Gewicht des Essigs. Sollen dunkelgefärbte Essige titriert werden, so wendet man die sog. Tüpfelmethode an, indem man einen Tropfen der mit Alkali gesättigten Essigsäurelösung auf einen mit roter Lackmustinktur

getränkten Papierstreifen bringt und beobachtet, wann eine den Endpunkt der Reaktion bezeichnende Bläuung des Papierstreifens bemerkbar wird.

Nach R. Fresenius empfiehlt sich bei gefärbten Essigsorten, besonders auch, wenn neben den empyreumatischen Stoffen freie Mineralsäuren zugegen sind, wie folgt zu verfahren: Man sättigt die Säurelösung mit Natriumkarbonat oder Barytwasser, übersättigt sodann mit Phosphorsäure und destilliert unter Einleiten von Wasserdampf zu zwei Dritteilen ab. Das Destillierte fängt man in einem im Überschuss vorhandenen bestimmten Volum Normal-Kalilauge auf und titriert die überschüssige Lauge mit Normal-Säure zurück.

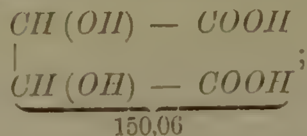
Untersuchung des Weines auf Säuren und deren Verbindungen.

Bei der Untersuchung des Weines kann die Prüfung folgender Säuren, bez. deren Verbindungen in Frage kommen:

Gesamt-Menge der flüchtigen Säuren und der nichtflüchtigen Säuren, Weinsäure und Weinstein, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, der flüchtigen und nichtflüchtigen Ester des Weines.

1) Bestimmung der Gesamt-Säure.[1]) Man erhitzt 25 ccm Wein bis zum beginnenden Sieden und titriert die heisse Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, die nicht schwächer als $^1/_4$ normal ist. Den Sättigungspunkt stellt man fest durch Tüpfeln auf empfindliches Lackmuspapier. Die freien Säuren werden auf Weinsäure berechnet.

Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein a ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge benutzt, so sind enthalten $x = 0{,}075 \,.\, a$ Gramm freie Säuren (Gesamtsäure), als Weinsäure berechnet, in 100 ccm Wein, denn



1 ccm $^1/_4$ Normalkalilauge sättigt von dieser zweibasischen Säure $= \frac{0{,}15006}{2\,.\,4}$. Da 25 ccm Wein verwendet wurden, so berechnet sich auf 100 ccm $= \frac{a\,.\,0{,}15006\,.\,100}{2\,.\,4\,.\,25} = a\,.\,0{,}075$.

1) Unter teilweiser Berücksichtigung der vom Bundesrat vorgeschriebenen Methoden.

2) Bestimmung der flüchtigen Säuren.

Man benutzt hierzu entweder den in Abbildung 50 oder in Abbildung 51 erläuterten Apparat, deren Konstruktionen leicht verständlich sind.

Zur Bestimmung bringt man 50 ccm Wein in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt und verschliesst den Kolben mit einem Gummistopfen mit zwei Durchbohrungen; durch die erste Bohrung führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, dünnes, unten fein ausgezogenes, oben recht- oder stumpfwinklig umgebogenes Glasrohr, durch die zweite ein (kugelig aufgeblasenes) Destillierrohr, welches zu einem Liebig'schen Kühler führt. Als Destillationsvorlage dient eine am besten 300 ccm fassende Flasche, welche bei der einem Volum von 200 ccm entsprechenden Stelle eine Marke trägt.



Abb. 50. Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.

Die flüchtigen Säuren destilliert man mit Wasserdämpfen über. (S. Abbildungen.) Durch Erhitzen des Destillierkolbens mit einer Flamme dampft man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf etwa 25 ccm ein und sorgt dann durch fortgesetztes Erwärmen des Kolbens dafür, dass die Flüssigkeitsmenge in demselben konstant bleibt. Sind 200 ccm Destillat übergegangen, so hört man mit dem Destillieren auf. Man fügt zu dem Destillat Phenolphtaleïn und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge. Die flüchtigen Säuren werden als Essigsäure berechnet.

Wurden zur Sättigung der flüchtigen Säuren aus 50 ccm Wein a ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge verbraucht, so ist

$x = 0{,}012 \,.\, a$ Gramm flüchtige Säuren in 100 ccm Wein, denn



1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge sättigt daher $\frac{0{,}06001}{10}$.

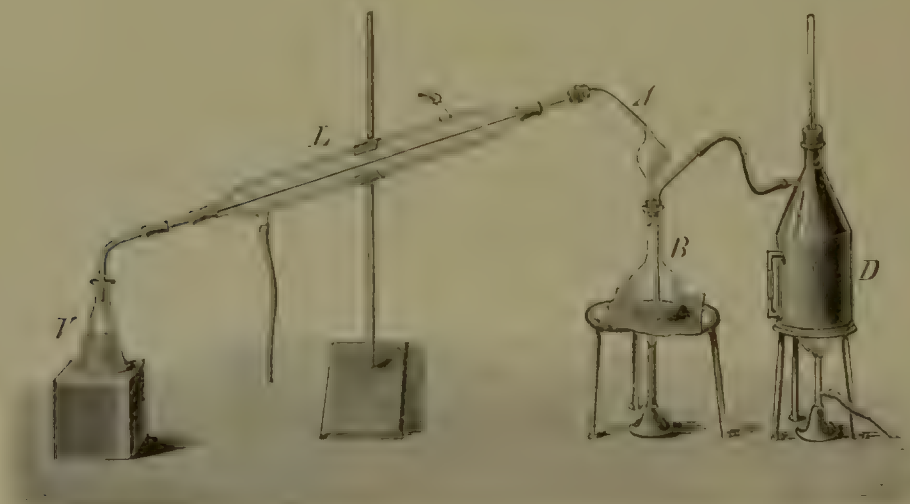


Abb. 51. Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.

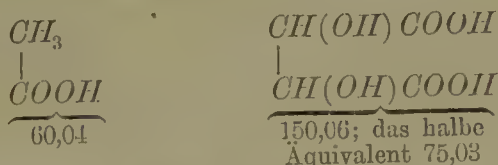
Da 50 ccm Wein verwendet wurden, so berechnet sich auf 100 ccm =

$$\frac{a \,.\, 0{,}06004 \,.\, 2}{10} = a \,.\, 0{,}012 \text{ (abgekürzt).}$$

3) Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren. Man berechnet diese aus den nach 1) und 2) gefundenen Zahlen.

Bezeichnet a die Gramme freie Säure in 100 ccm Wein, als Weinsäure berechnet, b die Gramme flüchtige Säure in 100 ccm Wein, als Essigsäure berechnet, und x die Gramme nichtflüchtige Säuren in 100 ccm Wein als Weinsäure berechnet, so ist

$x = (a - 1{,}25\, b)$ Gramm nichtflüchtige Säuren, als Weinsäure berechnet, in 100 ccm Wein. Diese Rechnung ergiebt sich aus folgendem: Man bezieht die Gesamtmenge der Säuren, also auch der flüchtigen Säuren auf Weinsäure.



Die den flüchtigen Säuren (Essigsäure) entsprechende Menge Weinsäure in 100 ccm erhält man daher durch Multiplikation mit

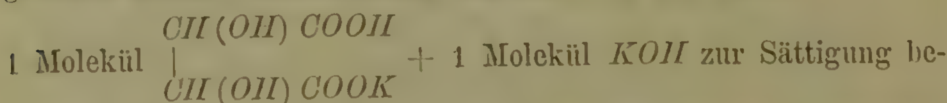
$$\frac{75,03}{60,04} = 1,25.$$

Diese von der als Weinsäure berechneten Gesamtsäure subtrahierte Zahl ergiebt die Menge der nichtflüchtigen Säuren in 100 ccm.

4) Bestimmung der Gesamt-Weinsäure. Zu 100 ccm Wein fügt man in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 3 Tropfen einer 20prozentigen Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes reines Kaliumchlorid. Dieses wird durch Umrühren grösstenteils in Lösung gebracht, worauf man 15 ccm Alkohol von 95 Volumprozent hinzufügt. Durch starkes, etwa 1 Minute anhaltendes Reiben des Glasstabes an der Wand des Becherglases bewirkt man die Abscheidung des Kaliumbitartrats. Man lässt die Mischung mindestens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und sammelt den Niederschlag sodann auf einem Filter. Zweckmässig bedient man sich hierzu eines Gooch'schen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, die mit einem Platindrahtnetze von mindestens $^1/_2$ mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Witt'schen Porzellansiebplatte. Man saugt die Flüssigkeit mittels einer Wasserstrahlluftpumpe ab und wäscht den krystallinischen Niederschlag mit einem Gemisch von 15 g Kaliumchlorid, 20 ccm Alkohol von 95 Volumprozent und 100 ccm destilliertem Wasser nach. Das Becherglas spült man dreimal mit wenigen ccm dieser Lösung aus und lässt jedesmal gut abtropfen. Hierauf werden Filter und Niederschlag durch dreimaliges Abspülen und Aufgiessen von wenigen ccm der Waschflüssigkeit ausgewaschen; von dieser sollen im Ganzen nicht mehr als 20 ccm gebraucht werden. Den auf dem Filter befindlichen Niederschlag spült man hierauf mit siedendem, alkalifreiem destillierten Wasser in das Becherglas zurück und titriert die erhaltene, bis zum Kochen erhitzte Lösung in der Siedehitze mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier.

Dienten zur Neutralisation a ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, so ist $x = 0,0375\ (a + 0,6)$ Gramm Gesamtweinsäure in 100 ccm Wein.

Die Zahl 0,6, welche nach vorstehender Formel der verbrauchten Anzahl a ccm hinzugezählt werden muss, dient zur Korrektion, da der Weinstein sich nicht völlig aus der Lösung abscheidet. Die Zahl 0,6 hat sich als Mittel auf empirischem Wege durch eine grössere Anzahl Bestimmungen ergeben. Da nun ferner



1 Molekül $\begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOK \end{array}$ + 1 Molekül KOH zur Sättigung benötigt, so entspricht in diesem Fall 1 Molekül KOH = 1 Molekül $\begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ CH(OH)\,COOH \end{array}$

$\underbrace{CH(OH)\,COOH}_{150,06}$. 1 ccm einer $^1/_4$ Normal-Kalilauge zeigt daher

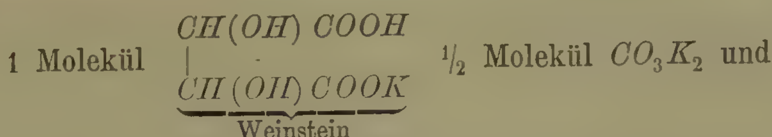
$\frac{150,06}{4\,.\,1000} = 0,0375$ g Weinsäure an.

5) **Bestimmung der freien Weinsäure.** 50 ccm Wein (bei sehr zuckerreichen Weinen verwendet man nur 25 ccm) werden auf einem Wasserbade in einer Platinschale abgedampft und verascht. Zu der Asche fügt man vorsichtig 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure, versetzt mit 20 ccm destilliertem Wasser und erhitzt über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden. Hierauf titriert man die heisse Flüssigkeit mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier zurück.

Wurden a ccm Wein benutzt und bei der Titration b ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge verbraucht, sind in dem Wein ferner c Gramm Gesamtweinsäure in 100 ccm enthalten, so ist $x = c - \frac{3,75\,(20 - b)}{a}$ Gramm freie Weinsäure in 100 ccm Wein.

Das Verfahren beruht auf folgenden Erwägungen: Die Gesamt-Weinsäure eines Weines setzt sich zusammen aus der in freiem Zustande vorhandenen und der an Kalium oder andere Metalle gebundenen Weinsäure. Kennt man ein Mittel, die letztere zu bestimmen, so findet man durch Subtraktion dieser von der Gesamt-Weinsäuremenge die freie Weinsäure.

Alle organisch-sauren Metallsalze erfahren beim Glühen eine Zerlegung in kohlensaures Salz. Weinsaures Kalium geht in Kaliumkarbonat, weinsaures Calcium in Calciumkarbonat über. Da bei einem Überschuss von Weinsäure die Salze derselben in Form der Bitartrate vorhanden sind, so wird z. B. aus



1 Molekül $\underbrace{\begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOK \end{array}}_{\text{Weinstein}}$ $^1/_2$ Molekül CO_3K_2 und

aus 1 Molekül $\left[\begin{array}{l} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COO \end{array}\right]_2 Ca$ 1 Molekül CO_3Ca gebildet werden, oder 1 Molekül CO_2 entspricht 2 Molekülen der an Metall gebundenen Weinsäure.

Es verhalten sich demnach

$$2\underbrace{\left\{\begin{array}{l} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOH \end{array}\right.}_{2\,.\,150{,}06} : \underbrace{CO_2}_{\text{1 Molekül}} = 150{,}06 : {}^1/_2 \text{ Molekül } CO_2.$$

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure; zu ihrer völligen Sättigung sind daher 2 Mol. Kaliumhydroxyd erforderlich. 1 Mol. Kaliumhydroxyd zeigt daher $^1/_2$ Molekül CO_2 oder zufolge obiger Auseinandersetzung 1 Mol. Weinsäure an.

Behandelt man den Glührückstand nach obiger Vorschrift mit 20 ccm einer $^1/_4$ Normal-Salzsäure, so wird dadurch das vorhandene Metallkarbonat zerlegt. Entfernt man durch vorsichtiges Erwärmen die abgeschiedene Kohlensäure und sättigt den Überschuss von $^1/_4$ Normal-Salzsäure durch Titration mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge, so bezieht sich die Differenz von 20 und der zum Zurücktitrieren benutzten Menge $^1/_4$ Normal-Kalilauge auf die vorhandene Kohlensäuremenge, beziehentlich auf die in gebundenem Zustande vorhandene Weinsäuremenge. Durch 1 ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge wird daher $\frac{0{,}15006}{4} = 0{,}0375$ g Weinsäure angezeigt.

Die Differenz von 20 und b ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, mit der Zahl 0,0375 g multipliziert, giebt daher die Menge Weinsäure an, welche in a ccm Wein in gebundenem Zustande enthalten ist. Will man auf den Prozentgehalt berechnen, so geschieht dies nach folgender Gleichung:

$$a : 0{,}0375\,(20 - b) = 100 : x$$

$$x = \frac{0{,}0375\,(20 - b)\,.\,100}{a} = \frac{3{,}75\,(20 - b)}{a}.$$

Man erfährt also hierdurch die an Metalle gebundene Weinsäuremenge. Zieht man diese von der nach dem Verfahren 4. bestimmten Gesamt-Weinsäuremenge (c) ab, so ist

$$x = c - \frac{3{,}75\,(20-b)}{a}.$$

Beispiel: Es wären 50 ccm Wein (a) verwendet worden und nach dem Erwärmen des Aschenrückstandes mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure zur Zurücktitration der nicht gebundenen Salzsäure 17 ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge (b) notwendig gewesen, ferner die nach 4) ermittelte Gesamt-Weinsäuremenge habe 0,279 g betragen, so ist

$$x = 0{,}279 - \frac{3{,}75\,(20-17)}{50} = 0{,}279 - 0{,}225 = 0{,}054 \text{ g}$$

freie Weinsäure.

Hätte man an Gesamt-Weinsäure (c) z. B. 0,219 g ermittelt gehabt, so erhält man 0,219—0,225 = — 0,006, ein Beweis, dass sich freie Weinsäure in dem Wein überhaupt nicht befand, denn die Minusmenge ist als durch Analysenfehler bedingt zu erklären. Es könnte auch ein Teil der weinsauren Salze in Form neutraler Tartrate vorhanden sein, was jedoch meist nicht der Fall ist.

6) Bestimmung des Weinsteins (Kaliumbitartrats).

Man verascht 50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines oder 25 ccm eines erheblichere Mengen Zucker enthaltenden Weines in einer Platinschale und laugt die Asche mit heissem, destilliertem Wasser aus. Die Lösung filtriert man durch ein kleines Filter und wäscht die Schale, sowie das Filter mit heissem Wasser sorgfältig nach. Den wässerigen Auszug versetzt man vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure und erhitzt über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden. Die heisse Lösung titriert man mit $^1/_4$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier.

Wurden d ccm Wein angewendet und bei der Titration e ccm $^1/_4$ Normal-Alkalilauge verbraucht, enthält ferner der Wein c Gramm Gesamt-Weinsäure in 100 ccm, so berechnet man zunächst den Wert von n aus nachstehender Formel:

$$n = 26{,}61 \,.\, c - \frac{100\,(20-e)}{d}.$$

α) Ist n gleich Null oder negativ, so ist sämtliche Weinsäure in der Form von Weinstein in dem Weine vorhanden; dann sind enthalten:

$$y = 1{,}254 \,.\, c \text{ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.}$$

β) Ist n positiv, so sind enthalten:

$$x = \frac{4{,}7\,(20-e)}{d} \text{ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.}$$

Dieses Verfahren beruht auf folgenden Erwägungen: Beim Veraschen des Weines werden, wie unter 5) näher erläutert, Kaliumbitartrat in Kaliumkarbonat und Calciumbitartrat in Calciumkarbonat übergeführt. Von diesen beiden Körpern ist aber nur das Kaliumkarbonat in Wasser löslich. Man kann daher durch Extraktion des Glührückstandes mit Wasser eine Trennung des Kaliumkarbonats vom Calciumkarbonat ermöglichen.

Hat man d ccm Wein verwendet, und sind nach dem Übersättigen der alkalischen Lösung mit 20 ccm ¼ Normal-Salzsäure zum Zurücktitrieren der nicht gebundenen Salzsäure e ccm ¼ Normal-Kalilauge verbraucht worden, so ist nach der Gleichung:

$$d : (20 - e) = 100 : x$$

$$x = \frac{100\,(20-e)}{d}$$

x die Zahl ccm ¼ Normal-Salzsäure, welche zur Neutralisation des aus dem Weinstein gebildeten Kaliumkarbonats aus 100 ccm Wein erforderlich ist.

Hierbei ist jedoch Voraussetzung, dass das beim Veraschen des Weines gebildete und mit Wasser aus dem Glührückstande extrahierte Kaliumkarbonat seine Entstehung lediglich dem Kaliumbitartrat verdankt. Das ist aber nicht immer sicher, denn auch andere im Weine vorkommende organisch-saure Kaliumsalze, wie Kaliumacetat, geben beim Veraschen Kaliumkarbonat. Um über das Vorhandensein solcher Kaliumsalze eine Aufklärung zu erlangen, muss man die schon vorher bestimmte Menge Gesamt-Weinsäure berücksichtigen.

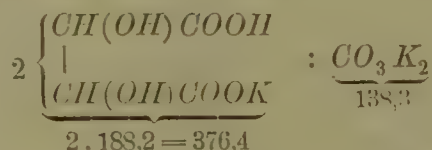
Unter der Annahme, dass die Gesamt-Weinsäure in Form des Kaliumbitartrats als c in 100 ccm Wein vorhanden ist, kann man daraus folgenden Weinsteingehalt berechnen:

$$\overbrace{\underbrace{\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOH \end{matrix}}_{150{,}06}}^{\text{Weinsäure}} : \overbrace{\underbrace{\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOK \end{matrix}}_{188{,}2}}^{\text{Weinstein}} = c : y$$

$$y = \frac{188{,}2 \cdot c}{150{,}06}.$$

y bezeichnet also den Weinsteingehalt, welcher dem Gehalt an c Gesamt-Weinsäure, auf 100 ccm Wein berechnet, entspricht.

Beim Glühen geben nun 2 Moleküle Weinstein 1 Molekül Kaliumkarbonat:



Es liefern daher 376.4 Teile Weinstein 138.3 Kaliumkarbonat, die obigen $y = \frac{188,2 . c}{150,06}$ also:

$$376,4 : 138,3 = \frac{188,2 . c}{150,06} : z \text{ Gramm Kaliumkarbonat.}$$

$$z = 0,46 . c \text{ Gramm Kaliumkarbonat.}$$

1 Molekül Kaliumkarbonat ($CO_3K_2 = 138.3$) erfordert 2 Moleküle Salzsäure zur Sättigung.

Durch 1 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure werden daher $\frac{0,1383}{2 . 4}$ Gramm Kaliumkarbonat gesättigt. Man hat nunmehr den Ansatz:

$$\frac{0,1383}{2 . 4} : 1 = 0,46 . c : w \text{ ccm } ^1/_4 \text{ Normal-Salzsäure.}$$

$$w = 26,61 . c \text{ ccm } ^1/_4 \text{ Normal-Salzsäure.}$$

Wäre die Gesamt-Weinsäure des Weines in Form von Weinstein darin enthalten, so würden zur Sättigung des aus 100 ccm Wein durch Veraschen gebildeten Kaliumkarbonats 26,61 . c ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure erforderlich sein.

Durch den Versuch hat man jedoch erfahren, dass zur Sättigung des Kaliumkarbonats (siehe das obige x) $\frac{100\,(20-c)}{d}$ ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure nötig waren. Es muss demnach, wenn keine anderen organisch-sauren Kaliumsalze ausser Weinstein vorhanden sind,

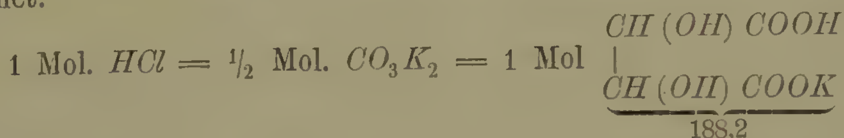
$$26,61 . c - \frac{100\,(20-c)}{d} = 0 \text{ sein.}$$

In der obigen Vorschrift ist diese Differenz mit n bezeichnet, und der vorstehende Fall in α) vorgesehen.

Ist hiernach $n = 0$ oder negativ, so ist daher sämtliche Weinsäure in der Form von Weinstein vorhanden, und man rechnet den obigen Wert für y aus.

$$y = \frac{188.2 . c}{150,06} = 1,254 . c \text{ Gramm Weinstein in 100 ccm Wein.}$$

Ist n positiv, so kann in dem betreffenden Wein entweder noch freie Weinsäure vorhanden oder diese kann ausser an Kalium auch an alkalische Erden gebunden sein. Man ermittelt in diesem Falle den Weinsteingehalt, indem man das obige $x = \frac{100\,(20 - e)}{d}$ ccm $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure auf Weinstein umrechnet:



$$1 \text{ Mol. } HCl = \frac{1}{2} \text{ Mol. } CO_3K_2 = 1 \text{ Mol } \underbrace{\begin{array}{l} CH(OH)\,COOH \\ | \\ CH(OH)\,COOK \end{array}}_{188,2}$$

1 ccm $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure zeigt daher $\frac{0{,}1882}{4}$ g Weinstein. jenes x oder $\frac{100\,(20 - e)}{d}$ also $\frac{0{,}1882}{4} \cdot \frac{100\,(20 - e)}{d} = \frac{4{,}7\,(20 - e)}{d}$ g Weinstein an.

Beispiele. 1) Es wären 50 ccm Wein (d) verwendet worden und nach dem Erwärmen des wässerigen Auszuges des Aschenrückstandes mit 20 ccm $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure zur Zurücktitration der nicht gebundenen Salzsäure 16,2 ccm $\frac{1}{4}$ Normal-Kalilauge (e) notwendig gewesen; ferner die nach 4) ermittelte Gesamt-Weinsäure-Menge habe 0,279 g (c) betragen, so ist

$$n = 26{,}61 \,.\, 0{,}279 - \frac{100\,(20 - 16{,}2)}{50} = 7{,}42319 - 7{,}6 = -0{,}17681.$$

n ist gleich minus, folglich kann die Gesamt-Weinsäure nur in Form von Weinstein vorhanden sein. Man rechnet die Menge nach obiger Formel $y = 1{,}254 \,.\, c$ aus. In vorliegendem Falle:

1,254 . 0,279 = 0,349866 g Weinstein in 100 ccm Wein.

2) Es wären 50 ccm Wein (d) verwendet worden und nach dem Erwärmen des wässerigen Auszuges des Aschenrückstandes mit 20 ccm $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure zur Zurücktitration der nicht gebundenen Salzsäure 16,9 ccm $\frac{1}{4}$ Normal-Kalilauge (e) notwendig gewesen; ferner die nach 4) ermittelte Gesamt-Weinsäure-Menge habe 0,279 g (c) betragen, so ist

$$n = 26{,}61 \,.\, 0{,}279 - \frac{100\,(20 - 16{,}9)}{50} = 7{,}42319 - 6{,}2 = 1{,}22319.$$

n ist positiv, folglich ist eine grössere Menge Weinsäure in dem Wein vorhanden, als durch Kalium in Form von Weinstein gebunden ist.

Man ermittelt den Weinsteingehalt nunmehr nach β):

$$x = \frac{4{,}7\,(20 - 16{,}9)}{50} = 0{,}29 \text{ g Weinstein in 100 ccm Wein.}$$

7) Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure.

Diese berechnet man aus den bei der Bestimmung der freien Weinsäure und des Weinsteins gefundenen Zahlen. Ist n (siehe No. 6) = 0 oder negativ, so ist an alkalische Erden gebundene Weinsäure in dem Weine nicht vorhanden. Ist n positiv, so sind enthalten $x = \frac{3{,}75\,(c - b)}{d}$ g an alkalische Erden gebundene Weinsäure in 100 ccm Wein. In dieser Formel bedeutet b die Anzahl ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, die zur Sättigung der mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure extrahierten Asche aus d ccm Wein erforderlich waren, c die Anzahl ccm $^1/_4$ Normal-Kalilauge, die zur Sättigung des mit 20 ccm $^1/_4$ Normal-Salzsäure versetzten wässerigen Aschenauszuges aus d ccm Wein notwendig waren.

Die Formel $\frac{3{,}75\,(c - b)}{d}$ ist auf folgendem Wege ermittelt worden. Man findet die an alkalische Erden gebundene Weinsäure, indem man von der Gesamt-Weinsäure in 100 ccm (= c) die freie Weinsäure und die in Form des Weinsteins gebundene Weinsäure in Abzug bringt.

Die freie Weinsäure findet man nach 5) auf Grund der Formel

$$x = c - \frac{3{,}75\,(20 - b)}{a} \quad (a \text{ ist } = d).$$

Den Weinsteingehalt eines Weines bestimmt man nach 6 β):

$$x_1 = \frac{4{,}7\,(20 - c)}{d}$$

Zur Umrechnung des Weinsteins auf Weinsäure hat man folgenden Ansatz zu berücksichtigen:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOK \end{matrix}}_{188{,}2} : \underbrace{\begin{matrix} CH\,(OH)\,COOH \\ | \\ CH\,(OH)\,COOH \end{matrix}}_{150{,}06} = \frac{4{,}7\,(20 - c)}{d} : x_2$$

$$x_2 = \frac{150{,}06 \,.\, 4{,}7\,(20 - c)}{188{,}2 \,.\, d}.$$

Man findet daher die an alkalische Erden gebundene Weinsäure:

$$x = c - \left(c - \frac{3{,}75\,(20 - b)}{d}\right) - \frac{150{,}06 \,.\, 4{,}7\,(20 - c)}{188{,}2 \,.\, d} =$$

$$\frac{3{,}75\,(20 - b)}{d} - \frac{3{,}75\,(20 - c)}{d} =$$

$$\frac{75 \,.\, 20 - 3{,}75b - 3{,}75 \,.\, 20 + 3{,}75c}{d} = \frac{3{,}75\,(c - b)}{d}.$$

Über die Bestimmung von Apfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure im Wein siehe

K. Windisch: „Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines.“ Berlin 1896. Verlag von Julius Springer.

Bestimmung der flüchtigen und festen Fettsäuren in der Butter.

Für die Feststellung der Unverfälschtheit einer Butter ist, wie erwähnt, die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes von grosser Wichtigkeit.

Man führt die Bestimmung zur Zeit nach dem Reichert-Meissl-Wollny'schen Verfahren aus.

Eine Bestimmungsmethode der festen Fettsäuren hat Hehner ausgearbeitet. Auf die „Hehner'sche Zahl“ wird jedoch bei der Beurteilung einer Butter geringer Wert gelegt, da nur grobe Fälschungen durch die Bestimmung der festen Fettsäuren sich erweisen lassen.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Reichert-Meissl-Wollny.

5 g klares, filtriertes Butterfett werden nach Reichert-Meissl in eine Porzellanschale, nach Wollny in einen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt genau eingewogen, ohne dass an dem oberen Teil des Kölbchens Fett haften bleibt. Zu dem Zwecke schmilzt man die Butter im Wasserbade und filtriert nach dem Absetzen das klare Butterfett. Man zieht mit einer Pipette von diesem Butterfett ca. 5,5 ccm auf und wägt durch Abtropfenlassen in die auf der Wage stehende Schale oder den Kolben die vorgeschriebenen 5 g hinein.

Nach Reichert-Meissl giebt man sodann zu dem abgewogenen Fett 2 g Kaliumhydroxyd und 40 ccm 80 prozentigen Alkohol oder nach Wollny 10 ccm Alkohol von 96 Volumprozent und 2 ccm 50 prozentige Natronlauge und dampft die Mischung in der Schale ein, oder erwärmt bei Verwendung des Kolbens 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Hierauf destilliert man den Alkohol durch Einsenken des Kolbens in das kochende Wasserbad ab, füllt in den Kolben 100 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser und erwärmt, bis die Seife klar gelöst ist. Nach dem Erkalten giebt man 40 ccm Schwefelsäure (von einer Lösung, die durch Verdünnen von 25 ccm konzentrierter englischer Schwefel-

säure auf 1 l mit Wasser hergestellt ist) in den Kolben, wodurch die bei gewöhnlicher Temperatur festen und die flüchtigen Fettsäuren abgeschieden werden, fügt 2 Bimsteinstückchen hinzu, welche bei der nachfolgenden Destillation das Stossen der Flüssigkeit verhindern, und verbindet schnell mit dem Kühler.

Als Verbindungsstück bedient man sich eines 7 mm weiten Glasrohres, das 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2 cm Durchmesser aufgeblasen ist, an welche sich in 6 cm langer Ausdehnung in stumpfem Winkel das aufwärts gebogene Glasrohr ansetzt, um dann abermals in stumpfem Winkel abzweigend in den Liebig'schen Kühler zu münden (Abb. 52). Diese Vorrichtung verhindert, dass bei der Destillation etwa aufspritzende verdünnte Schwefelsäure mit in das Destillat gelangt. Hierdurch würde bei der nachfolgenden Titration ein unrichtiges Resultat sich ergeben.



Abb. 52. Verbindungsstück zum Destillationsapparat für die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.

Die Mischung wird nunmehr mit kleiner Flamme erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren geschmolzen sind; dann werden bei grösserer Flamme innerhalb einer halben Stunde genau 110 ccm in ein vor den Kühler gelegtes Messkölbchen, das bei 110 ccm eine Marke hat, abdestilliert. Das Destillat wird durch Umschütteln gemischt, worauf man 100 ccm in einen Messkolben abfiltriert und in einem Becherglase mit $^1/_{10}$ Normal-Barytlauge unter Zusatz von 1 ccm Phenolphtaleïnlösung titriert. Hierauf giesst man die rotgefärbte Flüssigkeit in den Messkolben zurück, aus diesem wieder entfärbt in das Becherglas und titriert, bis eine schwache Rotfärbung der Flüssigkeit bestehen bleibt. Nach Wollny empfiehlt es sich, Barytlauge zur Titration zu verwenden, weil bei Benutzung von Kali- oder Natronlauge zufolge des Vorhandenseins einer kleinen Menge Kohlensäure im Destillat der Farbenübergang des Phenolphtaleïns in Rot sich nicht scharf beobachten lässt.

Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren und der Verseifungszahl nach H. Bremer.[1])

Bremer hat ein sehr zweckmässiges Verfahren ausgearbeitet, welches gestattet, die Koettstorfer- oder Verseifungs-Zahl mit der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren zu verbinden.

1) Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w. 1895. 2, 431.

Hierzu sind folgende Lösungen erforderlich:

a. Alkoholische Kalilauge: 20 Teile möglichst blanke Stangen von Ätzkali werden in ca. 60 Teilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln in verschlossener Flasche gelöst. Man lässt absetzen und giesst die klare Lösung durch Glaswolle oder Asbest. Man bestimmt den Gehalt der Lösung und verdünnt mit Wasser und Alkohol auf eine Stärke von ca. 1,3 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm und auf einen Alkoholgehalt von ungefähr 70 Volumprozent.

b. Alkoholische Normal-Schwefelsäure: Verdünnte Schwefelsäure wird mit Wasser und Alkohol vermischt, so dass eine Normal-Schwefelsäure in 70 volumprozentigem Alkohol erhalten wird.

c. Verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 10 Vol. Wasser).

d. Phenolphtaleïn in 1 prozentiger alkoholischer Lösung als Indikator.

e. $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, mit Phenolpthaleïn gegen Säure eingestellt.

Ausführung: Genau 5 g des geschmolzenen, klar filtrierten und gut durchmischten wasserfreien Fettes werden in einem starkwandigen Schott'schen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt gewogen, dann mit einer genau geaichten Pipette 10 ccm der Lösung a mit der Vorsicht hinzugemessen, dass man nach Ablauf von nahezu 10 ccm erst 1 bis 2 Minuten wartet. ehe man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird sodann mit einem 1 m langen. ziemlich weiten Kühlrohr versehen. welches oben durch ein Bunsen'sches Ventil abgeschlossen ist, und auf das siedende Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destilliert und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbad kräftig unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluss, so lange um, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt so weit erkaltet ist, dass kein Alkohol mehr aus dem Kühlrohr zurücktropft, lässt man durch das Bunsenventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titriert sofort nach Zusatz von 8 Tropfen Phenolphtaleïn mit Lösung b bis zur rotgelben Farbe.

Hierauf fügt man noch 0,5 ccm Phenolphtaleïnlösung hinzu und

titriert mit einigen Tropfen der Lösung b scharf bis zur rein gelben Farbe. Die verbrauchten ccm Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 ccm Lauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz durch Multiplikation mit $(0{,}2 \times 56) = 11{,}2$ auf die Verseifungszahl umgerechnet.

Beispiele: 10 ccm Lösung a = 22,80 ccm Lösung b.

α) 5,0 g Butterfett zurücktitriert mit 2,95 ccm Lösung b.

Somit
$$\begin{array}{r} 22{,}80 \\ -\ 2{,}95 \\ \hline 19{,}85 \end{array} \text{ und } 19{,}85 \times 11{,}2 = 222{,}32 \text{ Verseifungszahl.}$$

β) 5,0 g Margarine zurücktitriert mit 5,10 ccm Lösung b.

Somit
$$\begin{array}{r} 22{,}80 \\ -\ 5{,}10 \\ \hline 17{,}70 \end{array} \text{ und } 17{,}7 \times 11{,}2 = 198{,}24 \text{ Verseifungszahl.}$$

Zu dem Kolbeninhalte werden dann ca. 10 Tropfen der Lösung a hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbade zuerst unter Schütteln des Kolbens, schliesslich durch Einblasen von Luft in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt.

Die trockene Seife wird in 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° abgekühlt; nach Zusatz von einigen Bimsteinstückchen werden hierauf 400 ccm der Lösung c hinzugegeben. Der Kolben wird nun sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohres (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge nicht unter 50 cm) verbunden, wobei der Kolben auf ein doppeltes Drahtnetz zu stehen kommt. Es werden genau 110 ccm abdestilliert. Abpipettierte 100 ccm des filtrierten Destillates werden mit $^1/_{10}$ Normallauge und Phenolpthaleïn titriert, die gefundene Menge wird mit 1,1 multipliziert und davon die in einem blinden Versuche gefundene Menge abgezogen.

Für den blinden Versuch werden 10 ccm Lösung a mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Fettverseifung durchschnittlich ungebunden bleibt; sonst wird wie beim Hauptversuch verfahren.

Bestimmung der festen Fettsäuren nach Hehner.

Man verseift 3—4 g klares ausgeschmolzenes Butterfett nach Hehner entweder mit 50 ccm Alkohol und 1 bis 2 g Kaliumhydroxyd oder nach Wollny mit 2 ccm konzentrierter Natronlauge und 10 ccm Alkohol in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade

und bringt darauf zur Trockene. Die Seife wird in 100 ccm heissem Wasser gelöst, mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Schale mit den ausgeschiedenen Fettsäuren noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die geschmolzenen Fettsäuren bringt man sodann auf ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes und vor der Filtration mit Wasser angefeuchtetes Filter von 11 cm Durchmesser und wäscht auf diesem Filter die Fettsäuren mit 1½ Liter kochendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert.

Um das Filtrat vollkommen klar zu erhalten, muss man dafür Sorge tragen, dass das Filter stets mit heissem Wasser gefüllt bleibt. Nach beendigtem Auswaschen bringt man das Filter mit den erstarrten Fettsäuren in ein Filterglas, dessen Gewicht man vorher nebst dem Filter bestimmt hatte, trocknet im Dampftrockenschrank zwei Stunden lang und bestimmt das Gewicht.

Übungsbeispiele.

1. Essig.

a. Der Säuregehalt einer Flüssigkeit, durch Mischen von 3—6 g Essigsäure mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, wird titrimetrisch bestimmt.

b. Ein Gemisch von 0,5 g Salzsäure, 5,0 g Essigsäure und Wasser, auf 100 ccm Flüssigkeit verdünnt, wird mit den für den Nachweis von Mineralsäuren in Betracht kommenden Reagenzien (s. unter Essigprüfung!) geprüft.

2. Bestimmung flüchtiger Säuren.

In einer wässerigen Lösung von 0,5—1,0 g Essigsäure und 5,0 bis 10,0 g Weinsäure bestimmt man

a. den Gehalt an flüchtiger Säure (Essigsäure) nach dem oben beschriebenen Verfahren.

b. den Gehalt an nicht flüchtiger Säure (Weinsäure) durch Titration nach dem oben beschriebenen Verfahren.

3. Bestimmung von Weinsäure und Weinstein.

a. In einer wässerigen Lösung von 0,8—1,0 g Weinsäure und 2,0—5,0 g Weinstein in 1 Liter Wasser, das mit einem indifferenten roten Farbstoff gefärbt ist, bestimmt man nach den oben erläuterten Verfahren:

α. Die freie Säure durch Titration (nach der Tüpfelmethode),
β. die Gesamt-Weinsäure,
γ. die freie Weinsäure,
δ. den Weinstein.

b. In einer wässerigen Lösung von 0,5—1,0 g Essigsäure, 0,6—0,8 g Weinsäure und 3,0—4,0 g Weinstein in 1 Liter Wasser, das mit einem

indifferenten roten Farbstoff gefärbt ist, bestimmt man nach den oben erläuterten Verfahren:

α. Die freie Säure durch Titration (nach der Tüpfelmethode),
β. die Gesamt-Weinsäure,
γ. die freie Weinsäure,
δ. den Weinstein.

4. Bestimmung der flüchtigen und festen Fettsäuren.
α. in reiner Kuhbutter,
β. in Margarine,
γ. in Gemischen von Kuhbutter und Margarine nach dem oben beschriebenen Verfahren von H. Bremer mit gleichzeitiger Bestimmung der Verseifungszahlen der Fette.

Bei reinem Butterfett beträgt die Reichert-Meissl'sche Zahl 26—32 (ccm $^1/_{10}$ Normal-Lauge zur Sättigung der aus 5 g Fett erhaltenen flüchtigen Fettsäuren), die Koettsdorfer'sche Verseifungszahl 222—232. Bei Margarinefett ist meistens die Reichert-Meissl'sche Zahl 0,7—1,0 und erhebt sich nur in seltenen Fällen auf 2,5—5.

Der Gehalt an festen Fettsäuren, die Hehner'sche Zahl, beträgt nach Hehner bei reiner Butter, 87,5 Prozent, schwankt aber von 86,0—90,0 Prozent. König hält die Annahme von 87,5 Prozent als durchschnittlichem Gehalt an unlöslichen Fettsäuren für nicht zulässig.

XIII. Bestimmung von Kohlenhydraten.

Die Kohlenhydrate gehören zu den wertvollsten Nährstoffen; ihre Bestimmung in den Nahrungsmitteln ist daher für die Beurteilung dieser von grösster Wichtigkeit. Zu den Kohlenhydraten rechnet man in Folge der neueren Forschungsergebnisse und besonders der bahnbrechenden Arbeiten Emil Fischer's nicht nur die Stoffe, welche neben 6 Atomen Kohlenstoff den Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss 2 : 1, also des Wassers enthalten und indifferent sind, sondern auch manche ähnliche Stoffe, welche andere Zahlen als 6 (4—9) für die Kohlenstoffatome enthalten. Die Mehrzahl der Kohlenhydrate entsteht im Pflanzenreich; nur vereinzelt findet die Bildung von Kohlenhydraten auch im Tierkörper statt.

Die wichtigsten Kohlenhydrate der Nahrungsmittel sind die Zuckerarten, die Dextrine, die Stärke, Pflanzengummi, Cellulose (Rohfaser). Man bezeichnet sie in der Nahrungsmittelchemie noch in etwas altmodischer Weise als „stickstofffreie Extraktstoffe“ und pflegt darunter den Rest zu verstehen, „welcher übrig bleibt, wenn man von einer Substanz ihren Gehalt

an Wasser, Stickstoffsubstanz, Ätherextrakt, Rohfaser und Asche abzieht.“ Man hat lange Zeit bei Analysen von Nahrungsmitteln sich damit begnügt, diese „stickstofffreien Extraktstoffe“ aus der Differenz zu berechnen. Erst mit der fortschreitenden Kenntnis der einzelnen Kohlenhydrate und der Ausbildung von Methoden für ihre Trennung ist man auch in der Nahrungsmittelchemie bemüht gewesen, Differenzierungen der Kohlenhydrate vorzunehmen. Als besonders wichtig hat sich die nähere Bestimmung und Charakterisierung der in einem Nahrungs- oder Genussmittel vorkommenden Zuckerarten erwiesen, weil hierdurch Schlüsse auf die Echtheit, bez. Unverfälschtheit einer Substanz gezogen werden können.

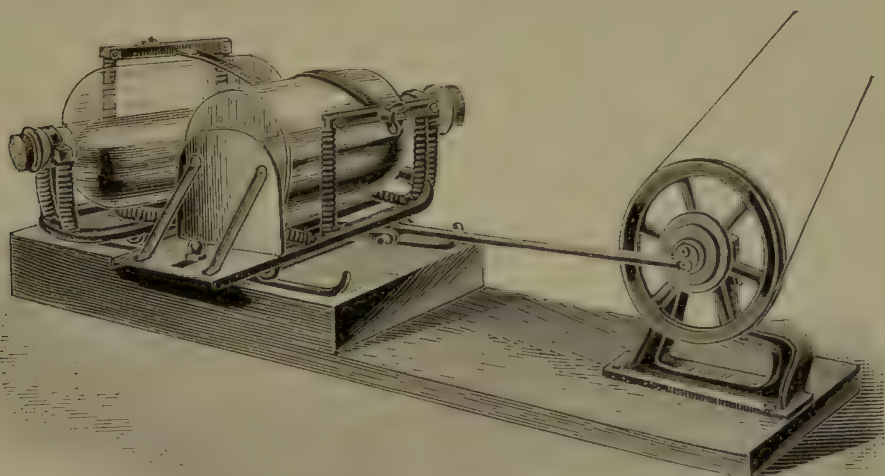


Abb. 53. Schüttelapparat nach Kaehler und Martini.

Bei der nachfolgenden Besprechung der für die Bestimmung der „stickstofffreien Extraktstoffe“ in Anwendung kommenden Methoden wurde im Wesentlichen den Leitsätzen Folge geleistet, welche in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln“ (Berlin, Verlag von Julius Springer 1897. Heft I.) enthalten sind.

Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in festen Körpern.

Zwecks Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate (Zuckerarten, Dextrine) in festen Körpern, digeriert man 10—25 g vom Fett durch Äther grösstenteils befreite, möglichst fein zerkleinerte

Substanz in einem 500 ccm Kolben mit etwa 250 ccm Wasser bei Zimmertemperatur etwa 1 Stunde unter häufigerem Umschütteln. Hat man einen Schüttelapparat zur Verfügung, wie ein solcher in Abb. 53 erläutert ist, so genügt eine halbe Stunde Schütteln. Man füllt bis zur Marke 500 ccm mit Wasser auf und filtriert nach kurzem Absetzenlassen die Flüssigkeit durch ein trockenes Falten- oder Asbest-Filter.

Aliquote Teile dieser Lösung dienen unter Vernachlässigung des Volumens der suspendierten Anteile

I) zur Bestimmung der Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate;

II) zur Bestimmung der Zuckerarten und zur Trennung derselben von den Dextrinen, sowie zur Bestimmung der Dextrine.

I. Bestimmung der Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate.

50—100 ccm der erhaltenen Lösung werden aufgekocht und das etwa ausgeschiedene Albumin durch Filtration beseitigt. Das Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, hierauf 2 Stunden lang im Trockenschrank bei 100—105° C. getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Den Rückstand verascht man und wägt von neuem. Die Differenz beider Wägungen bezieht sich auf die Gesamtmenge der wasserlöslichen stickstofffreien Extraktstoffe, bez. der Kohlenhydrate.

Nach dieser Art der Bestimmung bleiben kleine Mengen Stickstoffsubstanz, die durch das Erhitzen der Lösung mit dem Albumin nicht gefällt wurden, unberücksichtigt. Will man sie besonders bestimmen, so verfährt man in der Weise, dass man einen anderen, durch Erhitzen von Albumin befreiten Teil der Lösung eindampft und in dem Rückstand nach Kjeldahl den Stickstoff bestimmt. Man multipliziert die erhaltene Zahl mit 6,25 und bringt diese Menge in Abzug.

II. Bestimmung der Zuckerarten und der Dextrine.

Die bei der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln in Frage kommenden Zuckerarten gehören zu

A. den einfachen Glykosen oder Monosacchariden von der Formel $C_6 H_{12} O_6$:

α) Dextrose (*d*-Glucose, eine Aldose)

β) Lävulose (*d*-Fructose, eine Ketose)

γ) Invertzucker, ein Gemisch von Dextrose und Lävulose, das aus Rohrzucker durch Einwirkung von Fermenten oder von verdünnten Säuren entsteht.

B. den Saccharosen oder Di-Sacchariden (Biosen der Hexosen) von der Formel $C_{12} H_{22} O_{11}$:

α) Rohrzucker

β) Milchzucker

γ) Maltose.

C. den Tri- oder Polysacchariden (Triosen) von der Formel $C_{18} H_{32} O_{16}$:

Raffinose.

Hinsichtlich der quantitativen Bestimmung der Zuckerarten in der Praxis teilt man dieselben in zwei Klassen ein: in solche, die Fehling'sche Lösung[1] direkt reduzieren, und solche, die es nicht thun. Diese Bestimmung mit Fehling'scher Lösung kann entweder auf massanalytischem Wege nach Soxhlet oder auf gewichtsanalytischem Wege nach Allihn geschehen.

Massanalytische Bestimmung der Zuckerarten nach Soxhlet.

In einer tiefen Porzellanschale erhitzt man die durch Mischen von 25 ccm Cuprisulfatlösung und 25 ccm alkalischer Seignettesalzlösung erhaltene Fehling'sche Lösung zum Sieden und lässt aus einer Bürette so viel Zuckerlösung hinzutropfen, bis nach einer der betreffenden Zuckerart entsprechenden Dauer des Erhitzens die Lösung nicht mehr blau ist. Die Kochdauer ist für Dextrose, Lävulose und Invertzucker 2 Minuten, für Maltose 4, für Milchzucker 6 Minuten. Da man auf diese Weise ungefähr ermittelt hat, durch welche Anzahl Kubikcentimeter der Zuckerlösung 50 ccm Fehling'sche Lösung reduziert werden, so stellt man sich durch Verdünnung mit Wasser eine Zuckerlösung her, in welcher ca. 1% der betreffenden Zuckerart enthalten ist.

Hierauf erhitzt man von neuem 50 ccm Fehling'sche Lösung und setzt so viel der auf ca. 1% Zucker eingestellten Zuckerlösung

1) Siehe weiter unten und Reagenzienverzeichnis!

zu, als der durch den Vorversuch ermittelten, für die vollständige Reduktion hinreichenden Menge entspricht. Man kocht so lange, wie für die betreffende Zuckerart notwendig ist, und bringt hierauf die Flüssigkeit auf ein grosses, dichtes Faltenfilter. Das Filtrat darf nicht blau oder grün gefärbt sein, in welchem Falle noch Kupfer in Lösung sich befindet. Ist das Filtrat gelb gefärbt, so muss es auf seine Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung geprüft werden. Auf Kupfergehalt prüft man das Filtrat, indem man es mit Essigsäure ansäuert und Kaliumferrocyanidlösung hinzufügt. Bei Gegenwart von Kupfer zeigt sich Rosa- bis Rotfärbung durch die Bildung von Cupriferrocyanid.

Man fährt nun mit der Titration fort, indem man, wenn noch Kupfer im Filtrat nachgewiesen werden konnte, eine grössere Menge Zuckerlösung, als im vorhergehenden Versuch, oder falls die Zuckerlösung im Filtrat sich im Überschuss befand, eine geringere Menge derselben zur Fehling'schen Lösung hinzutreten lässt. Hat man die Grenzen einander soweit genähert, dass bei dem einen Versuch im Filtrat noch eine Spur Kupfer angezeigt wird, während die folgende mit einer 0,1 ccm vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion der Kupferlösung bewirkt hat, so liegt die richtige, die 50 ccm Fehling'sche Lösung reduzierende Menge der Zuckerlösung, in der Mitte der beiden Resultate.

Aus der zur Reduktion verbrauchten Anzahl ccm Zuckerlösung lässt sich der Zuckergehalt nunmehr berechnen, wenn man die von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten ermittelten Reduktionsverhältnisse berücksichtigt, nach welchen in ca. einprozentigen Lösungen 50 ccm Fehling'sche Lösung reduziert werden durch

Dextrose	0,2375 g
Lävulose	0,2572 g
Invertzucker	0,2470 g
Maltose	0,3890 g
Milchzucker	0,3380 g.

Gesetzt, es wäre eine Dextroselösung, um eine annähernd einprozentige Lösung herzustellen, auf 250 ccm verdünnt, und es wären von dieser 97 ccm zur Reduktion von 50 ccm Fehling'scher Lösung verbraucht worden, so berechnet sich daraus folgende Dextrose-Menge:

$$97 : 0{,}2375 = 250 : x$$

$$x = \frac{250 \cdot 0{,}2375}{97} = 0{,}612 \text{ g.}$$

Ist der Zuckergehalt einer Flüssigkeit annähernd bekannt, so kann auch das Reischauer'sche Titrationsverfahren zur Ausführung empfohlen werden. Es besteht darin, dass man in 6 (bez. 12) Proberöhrchen des sog. Reischauer'schen Sternes (Abb. 54) je 5 ccm der Zuckerlösung, in welcher für diese Bestimmung nicht mehr als 0,58 g Dextrose oder Maltose in 100 ccm enthalten sein dürfen, mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 ccm (bez. weiter bis 12 ccm) der Fehling'schen Lösung versetzt und die so gefüllten Probegläschen mittels eines Einsatzes 20 Minuten lang in kochendes Wasser einhängt. Durch Betrachtung der über dem abgeschiedenen Kupferoxydul befindlichen Flüssigkeit sieht man an der Blau-, bez. Gelbfärbung, bei welcher Grenze bereits das Kupfer ausgefällt ist. Aus dem Röhrchen, dessen Flüssigkeit rein gelb erscheint, filtriert man von letzterer eine kleine Probe ab und versetzt (nach dem Ansäuern mit Essigsäure) mit Kaliumferrocyanidlösung. Eine Rosa- oder Rotfärbung zeigt Kupfer an. Nachdem man so in zwei aufeinander folgenden Proben, z. B. 2 und 3, festgestellt hat, dass 2 frei von Kupfer, 3 aber noch kupferhaltig war, so ordnet man eine neue Reihe von Proben an, indem man jetzt zu 5 ccm der Zuckerlösung je 2 ccm Fehling'sche Lösung + 0,15 = 2,15 ccm; 2 + 0,40 = 2,40 ccm; 2 + 0,60 = 2,60 ccm; 2 + 0,75 = 275 ccm; 2 + 0,90 = 2,90 ccm hinzufügt und erneut 20 Minuten lang kocht. Nachdem so die Grenze enger gezogen, z. B. zwischen 2,60 und 2,75 ccm liegend gefunden wurde, ordnet man eine dritte Versuchsweise an, indem man 5 ccm Zuckerlösung mit 2,62; 2,65; 2,67; 2,69; 2,71; 2,73 ccm Fehling'scher Lösung versetzt und erhitzt. Werden die Grenzen

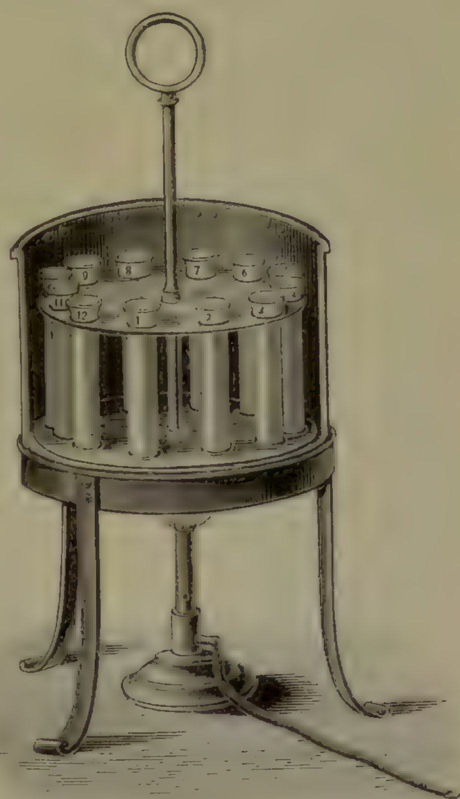


Abb. 54. Zuckerbestimmungsapparat nach Reischauer mit 12 Proberöhrchen.

nunmehr z. B. bei 2,71 und 2,73 ermittelt, so nimmt man das Mittel = 2,72 ccm an. K. Kruis hat gefunden, dass

1 ccm	Fehling'sche	Lösung	= 5,57	mg	Dextrose	und	7,26	mg	Maltose
2 „	„	„	= 10,36	„	„	„	14,46	„	„
3 „	„	„	= 14,95	„	„	„	21,83	„	„
4 „	„	„	= 19,57	„	„	„	29,32	„	„
5 „	„	„	= 24,26	„	„	„	36,82	„	„
6 „	„	„	= 28,97	„	„	„	44,36	„	„

entsprechen.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Zuckerarten nach Allihn.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Dextrose nach Allihn besteht darin, dass man die betreffende Zuckerlösung mit einem Überschuss an Fehling'scher Lösung zwei Minuten lang kocht, das abgeschiedene Kupferoxydul in einem sog. Allihn'schen Röhrchen (s. Abb. 55 C), d. i. in einem nach der einen Seite verengten und in der Verengung mit einem Asbestbausch nicht zu fest verschlossenen Glasröhrchen, sammelt, nach dem Trocknen das Kupferoxydul in der Wärme durch nascierenden Wasserstoff zu metallischem Kupfer reduziert und dieses zur Wägung bringt.

Die Ausführung des Allihn'schen Verfahrens gestaltet sich, wie folgt:

Man trocknet das mit ausgewaschenem Asbest verstopfte Allihn'sche Röhrchen im Wassertrockenschrank aus und bestimmt nach dem Erkalten das Gewicht. Sodann giesst man die über dem abgeschiedenen Kupferoxydul stehende Fehling'sche Lösung durch das Röhrchen, um etwa in der Lösung suspendierte Teilchen Kupferoxydul von dem Asbest zurückzuhalten. Hierauf bringt man mittels einer kleinen Federfahne die Gesamtmenge des Kupferoxyduls auf den Asbest und wäscht mit Wasser gut aus. Es erfordert einige Erfahrung, den Asbest so in den dünneren Teil des Röhrchens zu schieben, dass er weder zu locker noch zu fest sitzt. In ersterem Falle wird das Kupferoxydul durch den Asbest hindurchgehen, in letzterem wird die Flüssigkeit schlecht durchlaufen. Man hat selbst dann, wenn man das Filterröhrchen auf eine Saugflasche steckt, Schwierigkeiten, die Filtration zu bewirken. Zur Anwendung empfiehlt sich ein feinfaseriger Asbest, der für den erwähnten Zweck besonders herzurichten ist.

Ist das Kupferoxydul auf dem Asbest gesammelt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, so verdrängt man das Wasser mit Alkohol, diesen mit Äther und trocknet das Röhrchen. Hierauf schliesst man es an einen Wasserstoffentwickelungsapparat, wie aus Abb. 55 ersichtlich, und lässt den die Schwefelsäure-Trockenflasche B passierenden Wasserstoff in das Röhrchen eintreten. Nachdem die Luft aus dem Apparat völlig verdrängt ist, erhitzt

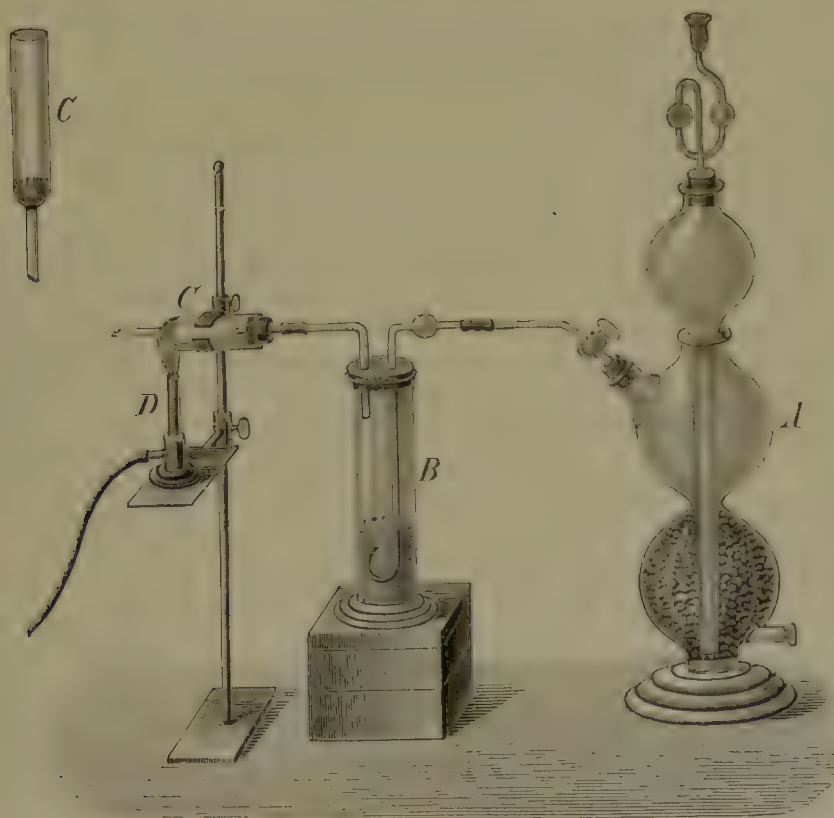


Abb. 55. Ausführung der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Allihn.

man das Kupferoxydul, wodurch der Wasserstoff die Reduktion desselben zu metallischem Kupfer alsbald beendet.

Durch die Gewichtsvermehrung des getrockneten Röhrchens erfährt man die Menge Kupfer und ersieht aus einer (am Schlusse des chemischen Teiles des Buches mitgeteilten) von Allihn ausgearbeiteten Tabelle, welcher Menge Dextrose die gefundene Menge Kupfer entspricht.

Für andere Zuckerarten als Dextrose sind die Verhältniszahlen

zwischen Kupfer und Zucker andere. Es sind diese Verhältnisse von verschiedenen Autoren für die einzelnen Zuckerarten in besonderen Tabellen niedergelegt worden. So haben R. Lehmann für die Lävulose, E. Meissl für den Invertzucker, F. Soxhlet für den Milchzucker und E. Wein für die Maltose entsprechende Tabellen angefertigt.

Auch die Zusammensetzung der Fehling'schen Lösung hat man der jeweiligen Zuckerart angepasst und deshalb die Vorschrift zur Herstellung der Lösung dementsprechend abgeändert.

Nach den verschiedenen Autoren werden die Lösungen für die Bestimmung der hier in Betracht kommenden Zuckerarten, wie folgt, bereitet und die Bestimmung, wie folgt, ausgeführt:

1. Zur Bestimmung der Dextrose nach Allihn.

30 ccm Cuprisulfatlösung (von der Konzentration der Fehling'schen Lösung, siehe Anhang) 30 ccm Seignettesalzlösung (173 g Seignettesalz, 125 g *KOH* zu 500 ccm) und 60 ccm Wasser werden zum Kochen erhitzt, sodann 25 ccm der nicht mehr als 1 prozentigen Zuckerlösung zugesetzt und zwei Minuten im Kochen erhalten.

2. Zur Bestimmung der Lävulose nach R. Lehmann.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 50 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt, hierauf 25 ccm Lävuloselösung hinzugefügt, die nicht mehr als 1 Prozent Lävulose enthält, und 15 Minuten im Kochen erhalten.

3. Zur Bestimmung des Invertzuckers nach E. Meissl.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und soviel Kubikcentimeter Invertzuckerlösung, als höchstens 0,245 g Invertzucker entsprechen, werden verdünnt auf 100 ccm. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit lässt man zwei Minuten lang kochen.

4. Zur Bestimmung des Milchzuckers nach Soxhlet.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 26 ccm Seignettesalzlösung und die Milchzuckerlösung (je nach der Konzentration 20—100 ccm) werden mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, zum Sieden erhitzt und 6 Minuten lang kochen gelassen.

5. Zur Bestimmung der Maltose nach E. Wein.

25 ccm Cuprisulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm der nicht mehr als 1 Prozent Zucker haltenden Lösung werden gemischt, zum Sieden erhitzt und 4 Minuten lang im Kochen erhalten.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers mit Hilfe Fehling'scher Lösung wird dieser durch Inversion mittels Salzsäure oder Invertin zuvor in Invertzucker übergeführt.

Untersuchung der Zuckerarten auf ihr Gärungsvermögen.

E. Fischer und Thierfelder haben 12 verschiedene reingezüchtete Hefearten auf eine Anzahl natürlicher und synthetischer Zuckerarten wirken gelassen und festgestellt, dass am leichtesten Dextrose, Lävulose, d-Galaktose und d-Mannose vergären, dann folgen Rohrzucker und Maltose. Mit Ausnahme von Saccharomyces membranaefaciens vergären die genannten Zuckerarten mit allen untersuchten Hefearten leicht. Milchzucker vergärt nicht mit den gewöhnlichen Hefen, wohl aber mit besonderen, als „Milchzuckerhefe" beschriebenen Hefearten.

Zu den Gärungsversuchen muss eine kräftige Hefe (frische Bierhefe ist hierzu besser geeignet als Presshefe) bei der entsprechenden Temperatur angewendet und auch für gute Hefenahrung Sorge getragen werden. Als solche dienen Ammoniumsalze, Fleischextrakt, Harn.

Durch die Arbeiten E. Buchner's wissen wir, dass für die Gärung nicht die Lebensthätigkeit der Hefen notwendig ist, sondern die Gärung durch ein im Zell-Saft vorhandenes Ferment (die Zymase) bewirkt wird.

Gärversuche kann man in dem Gärungssaccharometer Einhorn's (Abb. 56) vornehmen. Man misst 10 ccm der Zuckerlösung, die auf vergärende Kraft geprüft werden soll, in dem dem Apparate beigegebenen Füllrohr (Abb. 57) ab, bringt die Flüssigkeit in die kugelartige Erweiterung des Apparates (Abb. 56) und lässt durch Neigen desselben die Flüssigkeit in den geschlossenen, mit einer Skala versehenen Schenkel eintreten. Hierauf bringt man die Hefe in den Apparat, stellt ihn bei gegen 20° C. im Zimmer auf und beobachtet, ob ein durch Kohlensäureentwickelung bedingtes Zurücktreten der Flüssigkeit in dem geschlossenen Schenkel erfolgt.


Abb. 56. Gärungssaccharometer nach Einhorn.

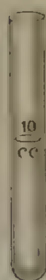


Abb. 57. Füllrohr für das Gärungssaccharometer.

Die Gärungssaccharometer sind mit einer Skala versehen, die derartig eingerichtet ist, dass man durch Ablesen des Gasvolumens den Prozentgehalt der Zuckerlösung an Dextrose erfährt.

Für quantitative Bestimmungen, die Anspruch auf Genauigkeit

machen, sind hingegen diese Apparate nicht geeignet, wohl aber um qualitativ den Nachweis zu führen, dass eine vergärbare Zuckerart vorliegt.

Bestimmung der Zuckerarten durch Polarisation.

Ausser den Hexa-Kohlenhydraten sind auch die Penta-, Hepta-, Octo- u. s. w. Kohlenhydrate meist optisch aktiv, d. h. sie drehen die Ebene des polarisierten Lichtes entweder nach rechts oder nach links. E. Fischer hat nachgewiesen, dass von allen optisch aktiven Glykosen zwei gleich stark, aber entgegengesetzt drehende Modifikationen vorhanden sind. Durch Mischung gleicher Mengen dieser beiden Modifikationen wird ein inaktives Gemenge, zuweilen eine inaktive Verbindung erhalten, welche E. Fischer mit dem Namen „racemische Verbindung" belegt. Die inaktiven Gemenge und die racemischen Verbindungen lassen sich meist in ihre Komponenten zerlegen.

Manche Zuckerarten zeigen gleich nach der Auflösung eine andere Drehung als nach längerer Aufbewahrung der Lösung. Man bezeichnet diese Erscheinung als Birotation, bez. Halbrotation. So fanden Parcus und Tollens für

	Anfangsdrehung:	Konstante Drehung:
Dextrose	bis 105°	52,6°
Lävulose	„ — 104°	—92,0°
Galaktose	„ 117,5°	80,4°
Milchzucker	„ 82,9°	52,5°
Maltose-Anhydrid	„ 118,7°	137,0°
Arabinose	„ 156,6°	104,5°
Xylose	„ 78,6°	19,2°

Da das Verhältnis von Anfangs- zu Enddrehung meist nicht wie 2 : 1, bez. 1 : 2 sich verhält, tritt Tollens dafür ein, statt des Ausdrucks Bi- oder Halbrotation zweckmässiger Multirotation oder auch Mehr- oder Wenigerdrehung zu sagen.

Die Ursache dieser Bi- oder Multirotation ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt. Nach Hammerschmidt sind in der festen krystallisierten Substanz grössere Molekülkomplexe vorhanden, die sich nach der Auflösung allmählich zerteilen; nach Fischer nimmt die sich auflösende Substanz, welche die Anfangsdrehung hat, nach und nach Wasser auf und wandelt sich in die wasserhaltige und nun-

mehr konstant drehende Substanz um; nach Béchamp und Tollens nimmt umgekehrt die sich lösende Substanz sofort Wasser auf und die so entstehende mehr oder weniger drehende Substanz geht sodann in der Lösung unter Wasserverlust in die konstant drehende Substanz über. Arrhenius, Brown und Morris haben allerdings festgestellt, dass birotierende und einfach rotierende Glukoselösungen sich kryoskopisch gleich verhalten, dass also die Molekulargrösse des Zuckers bei der Anfangs- wie Enddrehung keine Verschiedenheiten zeigt. Nach Landolt entscheidet jedoch diese Beobachtung nicht über die Frage, ob die Lösungen das Hydrat oder das Anhydrid enthalten, weil der Unterschied in den durch beide hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen so klein ist, dass er in die Versuchsfehler fällt.

Schliesslich wird als Ursache des ungleichen Drehvermögens multirotierender Zuckerarten angeführt, dass verschiedene isomere Modifikationen vorliegen, welche sich in wässeriger Lösung in einander umwandeln. Tanret ist es gelungen, bei mehreren Zuckerarten beide oder alle drei ungleich drehenden Formen im krystallisierten Zustande darzustellen und die Gleichheit des Molekulargewichts, sowie die gegenseitige Überführbarkeit derselben festzustellen.

Nach C. Schulze und Tollens werden sowohl Weniger- als Mehrdrehung vollständig aufgehoben, wenn man zur Lösung des Zuckers nicht Wasser, sondern Ammoniaklösung anwendet. Konzentrierte Ammoniaklösung bringt sogar etwas Verminderung hervor. 0,1 prozentiges Ammoniak aber giebt sogleich konstante Drehung.

Die Verhältnisse der Bi- oder Multirotation sind bei polarimetrischen Untersuchungen von Zuckerarten wohl zu berücksichtigen.

Von den für polarimetrische Prüfungen von Zuckerarten, Wein, Honig u. s. w. in Anwendung kommenden Polarisationsapparaten sind zu nennen:

1. Das Polaristrobometer von Wild.

2. Die Halbschattenapparate von Mitscherlich, Laurent, Landolt-Lippich mit Kreisgradteilung.

3. Das Polarimeter von Soleil-Ventzke-Scheibler.

Von diesen Apparaten seien nachfolgend die neuerdings besonders benutzten Apparate von Laurent und Landolt besprochen. Abb. 58 zeigt den Halbschattenapparat nach Laurent, Abb. 59 den Polarisationsapparat nach Landolt.

Beim Laurent'schen Halbschattenapparat treten die von der Natriumflamme ausgehenden Lichtstrahlen zunächst durch eine in *J* befindliche dünne, geschliffene und zwischen zwei Glasplatten eingeschlossene Platte von Kaliumdichromat, durch welche das Natriumlicht von andersfarbigem Licht völlig gereinigt wird. Hierauf gelangen die Lichtstrahlen in den Polarisator *H*, der sich mit Hilfe eines Hebels um einen Winkel von 20° drehen lässt. Bei *G* befindet sich ein rundes Diaphragma mit einer Glasplatte, auf welche eine dünne, parallel zur Achse geschliffene Quarzplatte so gelegt ist, dass diese die Hälfte des Kreises gerade bedeckt. Die Quarzplatte besitzt eine solche Dicke, dass die parallel und senkrecht zur Achse polarisierten Strahlen einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge erleiden. Die Lichtstrahlen treten sodann durch das in die Kapsel *F* gelegte Flüssigkeitsrohr und gelangen in das bei *E* befindliche drehbare analysierende Nikol, von hier in die in *A* befindlichen, ein kleines Galiläisches Fernrohr bildenden Linsen. Der Analysator ist mit der Kreisscheibe *D* fest verbunden und durch den nach unten zeigenden Hebel drehbar. Die Kreisscheibe ist mit einer Ein-

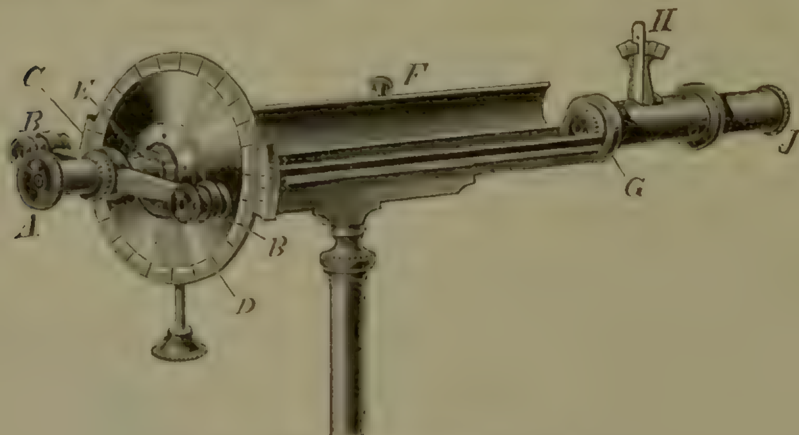


Abb. 58. Halbschattenapparat nach Laurent.

teilung von 0° bis 360° versehen. Dem Nullpunkt, bez. dem 360sten Grade stehen die beiden Nonien *C* gegenüber; die Ablesung geschieht durch die drehbaren Lupen *B*.

Der Landoltsche Apparat (Abb. 59[1]) besteht aus einer starken eisernen Schiene *a*, an welcher einerseits der mittels des Hebels *c* drehbare Analysator nebst Teilkreis *b* und Ablesungen (Ablesung 0,01°) angebracht ist, während das andere Ende den Polarisator *d* trägt, dessen bewegliches Prisma sich behufs Änderung des Halbschattens durch den Hebel *f* verstellen lässt. Die ganze Vorrichtung kann an einem mit starker Stange versehenen Bunsen'schen Stativ verschoben und festgeklemmt werden. Die Führungshülse ist am unteren Ende schraubenförmig gestaltet und mit einer Schraubenmutter *g* versehen, mittels deren sich eine horizontale Schiene, an welcher die zwei prismatischen Träger *ee* sitzen, emporheben lässt. Zwei dünne Stahlstangen, welche durch den hinteren Teil

1) Nach Landolt's Beschreibung in Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3102.

der Hauptschiene *a* gehen, vermitteln die genaue Vertikalführung. Auf die beiden Träger *cc* kann erstens die zum Einlegen von Flüssigkeitsröhren dienende

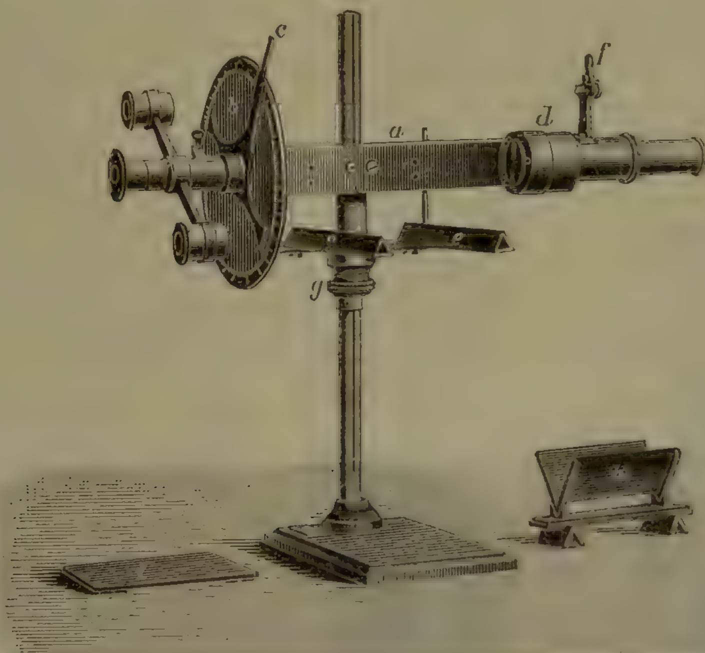


Abb. 59. Landolt's Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld nach Landolt-Lippich.

Rinne *h* gesetzt und horizontal verschoben werden, bis die Röhre in der Achse des Apparates liegt; die zugleich nötige Vertikaleinstellung bewirkt man mit der Schraube *g*; ferner ist die Rinne *h* auf ihrer Bodenplatte um einen kleinen Winkel verschiebbar. Zweitens lässt sich eine ebene, unten mit Führungsleisten versehene Messingplatte *i* auflegen, die als Unterlage für Glaströge dient. Um auch Substanzen in stärker erhitztem, bez. geschmolzenem Zustande der Beobachtung unterwerfen, oder andererseits niedrige Temperaturen anwenden zu können, lässt sich drittens die Vorrichtung Abb. 60 einschalten, nämlich ein prismatischer Kasten aus Messingblech, durch welchen eine inwendig vergoldete Messingröhre geht, deren herausragende Enden sich durch gläserne Deckplatten und Überwurfsschrauben verschliessen lassen. Ein an die Röhre senkrecht angelötetes enges

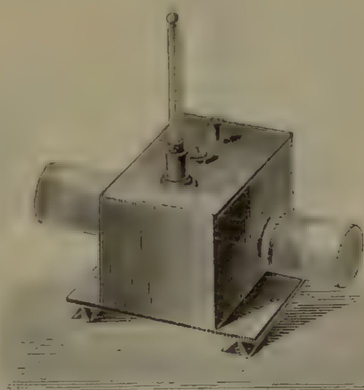


Abb. 60. Vorrichtung für die Beobachtung des Drehungsvermögens von Substanzen bei niedrigen oder hohen Temperaturen.

Röhrchen, welches durch den abnehmbaren Deckel des Kastens hindurchgeht, erlaubt die Ausdehnung oder Zusammenziehung der eingefüllten aktiven Substanz. Ausserdem besitzt der Deckel zwei Öffnungen für Thermometer und Rührer. Füllt man den Kasten mit einer als Bad geeigneten Flüssigkeit und erhitzt mittels untergestellter Lampe, so lässt sich das Drehungsvermögen der Substanz bis zu beliebig hohen Temperaturen untersuchen; dabei ist es zweckmässig, den Kasten aussen mit einer Lage Asbestpapier zu umhüllen und durch passend angebrachte Schirme die Hitze möglichst von den anderen Teilen des Apparates fern zu halten. Werden behufs Beobachtung bei niedrigen Temperaturen Kältemischungen in den Kasten gebracht, so müssen, um den Wasserbeschlag auf der Aussenseite der Deckgläser zu verhindern, an die Überwurfsschrauben Glascylinder angesteckt werden, die am Ende mit Platten verschlossen sind, und in welche man etwas Calciumchlorid gebracht hat.

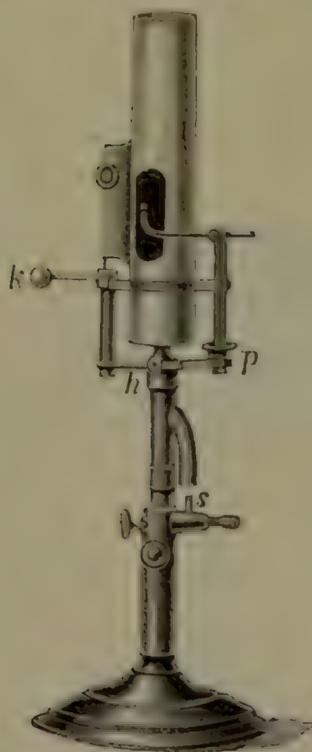


Abb. 61.
Gas-Natriumlampe.

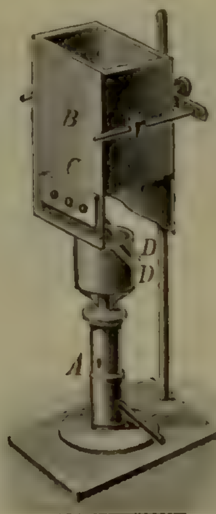


Abb. 62. Landolt's
Gas-Natriumlampe.

Zur Erzeugung des gelben Natriumlichtes benutzt man die Gasnatriumlampe (Abb. 61) oder die Landolt'sche Natriumlampe (Abb. 62).

Die Gasnatriumlampe (Abb. 61.) besteht aus einem vertikal verstellbaren Bunsen'schen Brenner, welcher von einem mit Ausschnitt versehenen Blechkamin umgeben ist. Die Ausströmöffnung für das Gas befindet sich seitlich bei *s*, damit nicht durch herabfallendes Natriumchlorid die Öffnung verstopft werden kann. Durch die Schraube *h* kann der Blechkamin in die Höhe geschraubt werden. Durch die Schraube *p* lässt sich eine kleine Stange bewegen, die seitlich einen kleinen in die Flamme reichenden Löffel aus Platindrähten trägt, in dessen Mulde ein Stückchen geschmolzenen Natriumchlorids gebracht wird. Durch Vorschieben einer mit einer Öffnung versehenen Blechthür, was durch *k* bewirkt wird, lässt man nur den hellsten Teil des Lichtes austreten.

Ein wesentlich intensiveres Licht erreicht man durch die Landolt'sche Natriumlampe (Abb. 62).[1])

[1]) S. Landolt, Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. Braunschweig, Vieweg's Verlag 1898.

Eine Bunsen-Lampe mit aufgesetztem kegelförmigen Drahtnetz und so starker Luftzufuhr, dass der innere dunkle Kegel der Lampe verschwindet, ist auf ein eisernes Stativ gestellt, dessen Stange den viereckig gestalteten, aus Eisenblech hergestellten Schornstein *B* trägt. Die vordere Seite des letzteren besitzt eine runde Öffnung, vor welcher sich der mit 3 Löchern von 20, 15 und 10 mm Durchmesser versehene Messingschieber *C* leicht bewegen lässt. Auf den mit vier Kerben versehenen Rand des cylindrischen Kamins der Gaslampe *A* sind zwei Nickeldrähte *D* gelegt, deren jeder in der Mitte ein aufgerolltes Stück feinen Nickeldrahtnetzes trägt. Die Maschen werden mit Kochsalz getränkt. Indem der Kamin des Brenners tief geschoben wird, so dass die Kochsalzcylinder sich nahe über dem Drahtnetzkegel des letzteren befinden, tritt auf der Vorder- und Rückseite der Flamme intensive Gelbfärbung auf.

Über die richtige Einstellung der Apparate auf den Nullpunkt und die Handhabung der Apparate zu polarimetrischen Untersuchungen lese man in physikalischen Büchern nach. Vor allem ist zu diesem Zwecke Landolt's „Das optische Drehungsvermögen", II. Auflage, Braunschweig 1898, zu empfehlen.

Bestimmung des Rohrzuckers auf polarimetrischem Wege.

Die spezifische Drehung des Rohrzuckers beträgt bei 17,5° C. + 66,5°.

Polarisiert man eine Rohrzuckerlösung in 200 mm Rohr bei 17,5° C., so entspricht 1° Drehung

im Polarisationsapparat von		g Rohrzucker in 100 ccm Lösung
Mitscherlich, Laurent, Landolt	mit Kreisgradteilung	0,75 g
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Haensch	mit Zuckerskala	0,26048 g
Soleil-Dubosq	„ „	0,16350 g

Bestimmung der Dextrose auf polarimetrischem Wege.

Bei verdünnten (bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthaltenden) Dextroselösungen ist die spezifische Drehung der Dextrose + 53°. Bei konzentrierteren Lösungen ist sie erheblich grösser.

Da, wie oben eingehend erörtert, die krystallisierte Dextrose Birotation zeigt, so darf die Polarisation erst nach 24stündigem Stehen der Lösung in der Kälte oder nach ¼stündigem Erwärmen auf 100° C. vorgenommen werden.

Bei Verwendung von Dextroselösungen, in welchen bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthalten sind, entspricht 1° Drehung im 200 mm Rohr

im Polarisationsapparat von		g Dextrose in 100 ccm Lösung
Mitscherlich, Laurent, Landolt	mit Kreisgradteilung	0,9434 g
Soleil-Ventzke-Scheibler Schmidt und Haensch	mit Zuckerskala	0,3268 g
Soleil-Dubosq		0,2051 g

Bestimmung der Lävulose (d-Fructose) auf polarimetrischem Wege.

Für eine ca. 10prozentige Lösung und die Temperatur 17° C. beträgt die spezifische Drehung der Lävulose — 91,55° (Jungfleisch und Grimbert). Bei 15° C. in 10prozentiger Lösung nach Gubbe und Ost = — 95,5°. In alkoholischer Lösung hat die Lävulose eine Drehung, welche etwa $^2/_3$ derjenigen in Wasser beträgt.

Auch die Lävulose zeigt Multirotation, bez. Drehungsabnahme.

Die Anfangsdrehung einer 10prozentigen Lösung beträgt bei 20° C. — 104,0°, nach einer Stunde — 92,1° (Pareus und Tollens).

Bestimmung der Dextrine.

Die Dextrine werden zu dem Zweck durch Einwirkung von Säuren (Salzsäure) in Dextrose übergeführt, welche, wie oben erörtert, massanalytisch oder gewichtsanalytisch nach Allihn bestimmt wird.

Zur Herstellung der Dextroselösung aus den Dextrinen wird folgendes Verfahren empfohlen:

Man bereitet sich drei Lösungen in ca. 200 ccm Wasser und erwärmt je eine dieser Lösung mit 20 ccm Salzsäure (vom spez. Gew. 1,125) 1, 2, und 3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Man kühlt die Lösungen nach dem Erhitzen rasch ab, neutralisiert mit Natronlauge und verdünnt so weit, dass die Lösung höchstens ca. 1% Dextrose enthält. In 25 ccm jeder dieser Lösungen wird der Dextrosegehalt bestimmt. Das höchste Resultat, welches von den drei Lösungen ermittelt wurde, gilt als das zutreffende. Durch Multiplikation der gefundenen Zahl mit 0,9 erhält man die Menge des vorhandenen Dextrins.

Trennung der löslichen Kohlenhydrate.

Exakte, wissenschaftliche Methoden zur Trennung der Zuckerarten von einander und von den Dextrinen giebt es zur Zeit nicht. In den mehrfach erwähnten „Vereinbarungen“ sind daher Trennungsverfahren zur Richtschnur empfohlen worden, damit zufolge einer gleichmässigen Ausführung dieser Verfahren die „Ergebnisse unter sich wenigstens vergleichbar sind.“

1. Trennung der Dextrine von den Zuckerarten.

Ein etwa 2,5 g Trockensubstanz entsprechender Teil einer auf Dextrine und Zucker zu untersuchenden Flüssigkeit, bez. ein aliquoter Teil (etwa 200 ccm) des wässerigen Auszuges fester Stoffe, welcher die Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate enthält, wird nach vorheriger Neutralisation etwa vorhandener Säuren mit Natriumkarbonat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene verdampft, der Sirup in 10 oder 20 ccm warmen Wassers gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich mit 100, bez. 200 ccm Alkohol von 95 Vol. Proz. versetzt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag, welcher die Dextrine enthält, abgesetzt hat, filtriert man die fast klare alkoholische Lösung in eine Porzellanschale und wäscht den Rückstand in der ersten Schale unter Reiben mit einem Pistill mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol (hergestellt durch Vermischen von 1 Vol. Wasser mit 10 Vol. Alkohol von 95 Vol. Proz.) aus. Der Rückstand der Alkoholfällung wird in Wasser gelöst, eingedampft, abermals in 10 ccm Wasser gelöst und, wie oben, nochmals mit Alkohol behandelt.

In derselben Weise empfiehlt es sich, die erste alkoholische Lösung von Alkohol zu befreien, den Rückstand in 10 ccm Wasser zu lösen und, wie vorhin, nochmals mit Alkohol zu fällen.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate, welche die Zuckerarten enthalten, werden durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und zur Bestimmung und Trennung der Zuckerarten auf ein bestimmtes Volum gebracht. Der Rückstand der Alkoholfällung auf dem Filter und in den Schalen enthält die Dextrine. Man löst denselben in heissem Wasser und bestimmt die Dextrine, wie oben, angegeben.

2. Bestimmung des Invertzuckers und Rohrzuckers neben einander.

Ist in einer Lösung Rohrzucker neben Invertzucker enthalten und erhitzt man dieses Gemisch mit überschüssiger Fehling'scher Lösung, so erhält man eine grössere Menge abgeschiedenen Kupferoxyduls, als der vorhandenen Invertzuckermenge entspricht.

a. Bestimmung des Invertzuckers.

Will man die Menge Invertzucker nach den mitgeteilten Verfahren gewichtsanalytisch, also unter Verwendung einer überschüssigen Menge Fehling'scher Lösung bestimmen, so sind Korrektionen erforderlich. Man erfährt diese aus den von E. Wein bearbeiteten Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart 1888, S. 17—30.

Bestimmt man den Invertzucker indess massanalytisch, so hat der gleichzeitig vorhandene Rohrzucker nicht Gelegenheit, vermehrend auf die Reduktion der Kupferlösung einzuwirken. Die Resultate der massanalytischen Bestimmung des Invertzuckers sind daher auch bei Gegenwart des Rohrzuckers ebenso brauchbar wie bei Abwesenheit desselben.

b. Bestimmung des Rohrzuckers.

Nachdem man den Invertzucker massanalytisch bestimmt hat, invertiert man einen anderen Teil der Zuckerlösung, bestimmt von neuem mass- oder jetzt auch gewichtsanalytisch den Zuckergehalt. Der Mehrverbrauch an Fehling'scher Lösung bezieht sich auf den aus dem Rohrzucker gebildeten Invertzucker. Die durch Rechnung ermittelte Differenz mit der Zahl 0,95 multipliziert ergiebt die Menge des neben dem Invertzucker vorhandenen Rohrzuckers.

Man kann den Rohrzucker neben Invertzucker auch durch Polarisation der zuckerhaltigen Lösung vor und nach der Inversion ermitteln.

3. Bestimmung des Invertzuckers neben Dextrose, bez. anderer Zuckerarten neben einander.

Will man zwei Zuckerarten neben einander bestimmen oder die Identität einer Zuckerart mit einer bekannten feststellen, so benutzt man die Eigenschaft der Zuckerarten, Fehling'sche Kupferlösung und Sachsse'sche Quecksilberlösung in verschiedenen, aber unter gleichen Arbeitsbedingungen konstanten Verhältnissen zu reduzieren. Die Ausführung der Zuckerbestimmung mittels

Fehling'scher Kupfer- und Sachsse'scher Quecksilberlösung geschieht auf massanalytischem Wege.

Für die Berechnung der Mengen der vorhandenen Zuckerarten hat Soxhlet gefunden, dass je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1 prozentigen Lösungen folgende Mengen Fehling'scher und Sachsse'scher Lösungen reduziert, bez. dass 100 ccm der letzteren (unverdünnt) durch folgende Zuckermengen in 1 prozentigen Lösungen reduziert werden:

	1 g Zucker in 1 proz. Lösung reduziert		100 ccm der Lösungen von Fehling | Sachsse werden reduziert in 1 proz. Lösung durch	
	Fehling	Sachsse	Fehling	Sachsse
	ccm	ccm	mg	mg
Dextrose	210,4	302,5	475,3	330,5
Lävulose	194,4	449,5	514,4	222,5
Invertzucker	202,4	376,0	494,1	266,0
Milchzucker	148,0	214,5	675,7	466,0
desgl. (nach der Inversion)	202,4	257,7	494,1	388,0
Galaktose	196,0	226,0	510,2	442,0
Maltose	128,4	197,6	778,7	506,0

Titriert man Zuckerlösungen von 1 % Gehalt an zwei verschiedenen Zuckerarten, z. B. an Dextrose (durch Inversion von Dextrin erhalten) und an Invertzucker (durch Inversion von Rohrzucker erhalten) einerseits mit Fehling'scher Kupferlösung, andrerseits mit Sachsse'scher Quecksilberlösung, so berechnet sich der Gehalt an Dextrose und Invertzucker aus den beiden Gleichungen:

$$ax + by = F$$
$$cx + dy = S,$$ worin bedeuten:

a die Anzahl der ccm Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Dextrose reduziert werden,

b die Anzahl der ccm Fehling'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,

c die Anzahl der ccm Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Dextrose reduziert werden,

d die Anzahl der ccm Sachsse'scher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,

F die Anzahl der für 1 Volum der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Fehling'scher Lösung,

S die Anzahl der für 1 Volum der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten ccm Sachsse'scher Lösung,

x die Menge der gesuchten Dextrose in Grammen ausgedrückt, enthalten in 1 Volum der Zuckerlösung,

y die Menge des gesuchten Invertzuckers in Grammen ausgedrückt, enthalten in 1 Volum der Zuckerlösung.

Bei der Bestimmung von Dextrose und Invertzucker neben einander lauten die obigen Formeln:

$$210{,}4\,x + 202{,}4\,y = F$$
$$302{,}5\,x + 376{,}0\,y = S.$$

Hieraus berechnet man die vorhandene Menge an Dextrose, bez. Invertzucker.

1. Bestimmung der Dextrose und Lävulose durch Reduktion und Polarisation nach Halenke und Möslinger.

Ein abgemessener Teil der Zuckerlösung wird mit geeigneten Klärmitteln (Bleiessig) versetzt und das Filtrat unter Berücksichtigung der Verdünnung durch das Klärmittel bei 15° C. polarisiert.

In einem anderen Teil des Filtrats bestimmt man nach Entfernung der störenden Bestandteile von dem Klärmittel (bei Verwendung von Bleiessig durch Zusatz einer überschüssigen Menge Natriumsulfat, etwa 5 ccm gesättigte Lösung auf 20 ccm Zuckerlösung) und nach Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaktion den Gesamtzucker als Invertzucker.

Setzt man nach Gubbe und Ost als spezifischen Drehungswinkel bei 15° C. in ca. 10prozentiger Lösung für Dextrose = 52,5°, für Lävulose = — 95,5°, so berechnet sich, wenn für 100 ccm Zuckerlösung D = Dextrose, L = Lävulose, s = Gesamtzucker, α = Drehungsgrade einschliesslich Vorzeichen bei 15° C. und im 100 mm Rohr bedeuten, nach der Gleichung:

$$(\alpha) = -\,0{,}955\ L + 0{,}525\ D$$

oder, weil $D = s - \mathrm{L}$ und $\mathrm{L} = s - D$, ist

$$L = \frac{0{,}525\ s - (\alpha)}{1{,}48} \text{ und } D = \frac{0{,}955\ s + (\alpha)}{1{,}48} \text{ oder } D = s - L.$$

Arbeitet man mit einer Polarisationstemperatur von 20° C., so ändert sich unter Berücksichtigung der Drehungsänderung mit steigender Temperatur die obige Formel für die Berechnung der Lävulose in:

$$L = \frac{0{,}525\ s - (\alpha)}{1{,}455} \text{ und } D = \frac{0{,}955\ s + (\alpha)}{1{,}455} \text{ oder } D = s - L.$$

Liegt eine Linksdrehung vor, ist (α) also negativ, so ist $-(-\alpha) = +\alpha$, während $+(-\alpha) = -\alpha$ und $-(+\alpha) = -\alpha$ ist.

Der vorstehenden Methode liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass der Gesamtzuckergehalt bekannt ist. Das ist aber nicht der Fall, weil eine Bestimmung durch Fehling'sche Lösung deshalb keine genauen Resultate geben kann, weil Dextrose und Lävulose die Kupferlösung in verschiedenem Grade reduzieren. Wird aber der Gesamtzucker als Invertzucker berechnet, und weichen die Mengen Dextrose und Lävulose nicht erheblich von einander ab, so ist der Fehler nicht gross, und das schnell auszuführende Verfahren wird annähernd richtige Werte ermitteln lassen.

5. Bestimmung von Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Isomaltose und Dextrin nebeneinander.

Man bestimmt

a) das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung.

- α) in der Lösung direkt,
- β) nach der Inversion mit Invertin (bei 50—55° C.),
- γ) in dem Gärrückstand nach dem Vergären mit einer geeigneten, d. h. Maltose nicht vergärenden, reingezüchteten Weinhefe direkt.
- δ) in dem nach γ erhaltenen Gärrückstande nach der Inversion mit Salzsäure nach Sachsse mit 1, 2 und 3 Stunden Kochdauer.

b) die Dextrine durch Alkoholfällung in der ursprünglichen Lösung.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich:

1. der Rohrzucker aus der Differenz α und β,
2. die Summe von Dextrose und Lävulose aus der Differenz von α und γ,
3. die Summe von Maltose und Isomaltose aus der Differenz von δ und *b*,
4. der Gehalt an Dextrinen aus *b*.

Nach der vorstehenden Übersicht ist eine Trennung von Maltose und Isomaltose, sowie eine Trennung von Dextrose und Invertzucker nicht zu ermöglichen. Auch wurde nicht der Einfluss berücksichtigt, den die Anwesenheit von Rohrzucker auf das Reduktionsvermögen anderer Zuckerarten ausübt.

Bestimmung der Stärke.

Die Stärke oder das Amylum wird unter dem Einfluss des Lichtes und der Kohlensäure der atmosphärischen Luft in den Chlorophyllkörnern der Pflanzen gebildet.

Über die verschiedenen Stärkearten siehe den botanischen Teil dieses Buches.

Die chemische Zusammensetzung der Stärke entspricht dem Formelausdruck $C_6 H_{10} O_5$, bez. einem Multiplum desselben.

Man bezeichnet als „Stärke" diejenigen Kohlenhydrate, welche in kaltem Wasser unlöslich sind, aber durch Diastase oder überhitzten Wasserdampf löslich gemacht werden und nach der Inversion Fehling'sche Lösung reduzieren.

Im Wesentlichen entsteht bei der Inversion der Stärke Dextrose, und da man hierfür brauchbare Bestimmungsmethoden kennt, so können letztere auch für die Stärke indirekt benutzt werden.

Der auf massanalytischem oder gewichtsanalytischem Weg ermittelte Zuckergehalt wird zur Umrechnung auf Stärke mit 0,9 multipliziert, denn $\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{180,12} : \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{162,1} = 10 : 9$.

Die erwähnten „Vereinbarungen" empfehlen von den für die Verzuckerung der Stärke und die Zuckerbestimmung vorgeschlagenen Methoden folgende drei:

1. 3 g der möglichst fein gepulverten Substanz werden, wenn diese Zucker oder Dextrin enthält, zunächst mehrmals mit kaltem Wasser extrahiert. Wird der Extraktionsrückstand auf dem Filter noch feucht mit Alkohol behandelt und dann an der Luft getrocknet, so kann er vom Filter wieder völlig entfernt werden. Zieht man mit warmem Wasser aus, so kann man auch die getrennt bestimmte Menge Zucker und Dextrin von der Gesamtdextrose abziehen und den Rest auf Stärke berechnen. Wie bereits vorher bei der Bestimmung löslicher Kohlenhydrate erwähnt, müssen fettreiche Nahrungsmittel vorher durch Äther vom Fett befreit werden.

Den nach der Extraktion mit Wasser hinterbleibenden Rückstand mischt man mit 100 ccm Wasser und erhitzt ihn in einem bedeckten Fläschchen oder in einem bedeckten Zinnbecher von 150—200 ccm Inhalt in einem Soxhlet'schen Dampftopf 3—4 Stunden lang bei 3 Atmosphären Druck.

An Stelle des Dampftopfes kann man sich auch der Reischauer-Lintner'schen Druckfläschchen (s. Abb. 63) bedienen, welche 8 Stunden bei 108—110⁰ im Glycerinbade erhitzt werden. Den Inhalt des Bechers oder Fläschchens filtriert man nach beendigter Operation noch heiss durch einen mit Asbest gefüllten Trichter und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Rückstand darf unter dem Mikroskop beim Betupfen mit Jodlösung keine Bläuung mehr zeigen, also keine Stärkereaktion mehr geben. Das Filtrat ergänzt man auf ca. 200 ccm und erhitzt mit 20 ccm einer Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 drei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Hierauf kühlt man rasch ab und neutralisiert mit Natronlauge, dass eine schwach saure Reaktion der Flüssigkeit bestehen bleibt. Sodann füllt man auf 500 ccm auf und bestimmt in einem aliquoten Teil der filtrierten Lösung die Dextrose nach Allihn auf gewichtsanalytischem Wege. Die gefundene Menge wird mit 0,9 multipliziert.

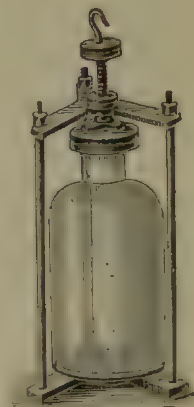


Abb. 63. Reischauer'sches Druckfläschchen zur Aufschliessung der Stärke.

Um die Dextrose auf massanalytischem Wege nach Soxhlet zu bestimmen, muss die Lösung auf ein geringeres Volum eingedunstet werden.

2. Nach Märcker und Morgen: 3 g der sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem kleinen cylindrischen, etwa 100 ccm fassenden Metallgefäss 20 Minuten durch Einstellen in kochendes Wasser verkleistert, sodann auf 70⁰ C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzauszug (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehls in einem Wasserbade bei 70⁰ C. gehalten. Hierauf fügt man 5 ccm einer 1 prozentigen Weinsäurelösung hinzu (die Flüssigkeit enthält alsdann etwa 0,1 % Weinsäure), bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäss in einen Soxhlet'schen Dampftopf und erhitzt 1/2 Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten und Öffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäss wieder in das 70⁰ C. warme Wasserbad und versetzt den Inhalt mit 5 ccm Malzauszug; nach 20 Minuten ist nunmehr alles Stärkemehl mit Sicherheit gelöst. Man spült den Inhalt des Metallgefässes in einen 250 ccm Kolben, filtriert nach etwa 1/4 Stunde ab und invertiert 200 ccm hiervon mit 15 ccm Salzsäure von 1,125 spezifischem Gewicht. Nach dreistündigem Kochen ist diese

Operation beendet. Man bringt die invertierte Flüssigkeit nunmehr in einen 500 ccm Kolben, neutralisiert mit Natronlauge, dass noch eine schwach saure Reaktion der Flüssigkeit bestehen bleibt, füllt bis zur Marke auf und verwendet von dieser Lösung 50 ccm zur Reduktion der Fehling'schen Lösung. Diese 50 ccm entsprechen 0,24 g Substanz; die in dem zugesetzten 10 ccm Malzauszug enthaltene Kohlenhydratmenge ist zu berücksichtigen.

Zu dem Zwecke werden 50 ccm Malzauszug mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure wie oben invertiert, dann neutralisiert, auf 250 ccm gebracht und hiervon 50 ccm = 10 ccm des ursprünglichen Malzauszuges zur Reduktion verwendet. Bei Verwendung von 10 ccm Malzauszug sind in 50 ccm der invertierten Särkelösung 0,8 ccm Malzextrakt enthalten, deren Dextrosewert in Abzug zu bringen ist.

3. **Verzuckerung der Stärke durch Diastase.**

Man verwendet so viel Substanz, dass der Stärkegehalt nicht über 2 g beträgt. Die mit lauwarmem Wasser gleichmässig angeriebene Substanz wird in einen 200 ccm Kolben mit so viel Wasser gespült, dass die Gesamtmenge desselben ca. 100 ccm beträgt. Nachdem durch Erwärmen im Wasserbade die Stärke verkleistert ist, giebt man nach dem Abkühlen auf 60—65° C. 15 Tropfen eines Malzauszuges oder einer Lösung von reiner Diastase hinzu. Diese Lösung bereitet man, wie folgt: 2 kg frisches Grünmalz werden in einem Mörser mit einer Mischung von 1 l Wasser und 2 l Glycerin übergossen und durchmischt, dann 8 Tage stehen gelassen, und nach dem Auspressen der Flüssigkeit wird diese filtriert. Das Filtrat wird mit dem 2 bis 2,5 fachen Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol und Äther behufs Entwässerung ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und für den Gebrauch in glycerinhaltigem Wasser gelöst.

Zur Einwirkung dieser Diastaselösung auf die Stärkelösung erwärmt man 2 Stunden auf 60—65° C., füllt auf 200 ccm auf und filtriert. 100 ccm des Filtrats werden hierauf mit 10 ccm einer Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 versetzt und 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, das Ganze mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung verwendet man 25 ccm zur Bestimmung der Dextrose.

Hat man Malzauszug zur Verzuckerung benutzt, so muss der Zuckergehalt desselben bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Falls eine Lösung von reiner Diastase verwendet wurde, ist dies nicht nötig. —

Von diesen drei mitgeteilten Methoden werden die ersten beiden als die empfehlenswerteren bezeichnet.

Bestimmung der Rohfaser.

Als „Rohfaser" bezeichnet man denjenigen Rest an organischer Substanz, der zurückbleibt, wenn man 3 g der fein gepulverten Substanz — eventuell bei fettreichen Substanzen nach dem Entfetten — nach einander je $^1/_2$ Stunde mit $1^1/_4$ prozentiger Schwefelsäure und $1^1/_4$ prozentiger Kalilauge kocht (Weender' oder W. Henneberg'sches Verfahren).

J. König hat festgestellt, dass bei Anwendung dieses Verfahrens ein Teil der schwerlöslichen Pentosane zurückbleibt und als Rohfaser mit in Rechnung gestellt wird. Der Gehalt an Pentosanen lässt sich nach B. Tollens führen, indem man die Substanz mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,09—1,10 der Destillation unterwirft. Sind Pentosane vorhanden, so findet sich im Destillat Furfurol (der Aldehyd der Brenzschleimsäure).

König hat nun gefunden, dass die Pentosane sich völlig oder bis auf einen sehr geringen Rückstand in Lösung bringen lassen, wenn man die betreffende Substanz mit Glycerin, dem ein geringer Zusatz von Schwefelsäure (ca. 1 %) gemacht ist, eine Stunde lang bei 135—140° C. im Dampftopfe kocht.

J. König giebt daher folgende 2 Methoden zur Rohfaserbestimmung an:

1) 3 g luftrockene, d. h. 5—14 % Wasser enthaltende Substanz werden in eine trockene Porzellanschale von 500 ccm Inhalt gebracht, mit 200 ccm Glycerin vom spezifischen Gewicht 1,230, welches 20 g konzentrierte englische Schwefelsäure auf 1 l enthält (auf die verwendeten 200 ccm kommen also 4 g Schwefelsäure), versetzt, in diesem durch Rühren mit einem Glasstabe verteilt, der Glasstab mit einem kleinen Rest der 200 ccm Glycerin abgespült und die Schale alsdann in einen Dampftopf gestellt, wie er zum Aufschliessen der Stärke benutzt wird. Nach Verschluss des Dampftopfes wird auf 3 Atmosphären, d. h. bis auf 137° C. — gemessen durch ein Thermometer, welches von aussen in die im Deckel befindliche eiserne Tülle gesteckt wird — erwärmt und eine Stunde lang genau

auf diesem Drucke, bez. bei dieser Temperatur gehalten. Darauf lässt man unter Entfernung der Flamme auf 80—100° C. erkalten, nimmt die Schale heraus, verdünnt mit 200—250 ccm siedend heissem Wasser und filtriert sofort durch ein Asbestfilter. Kann man nicht sofort filtrieren, so versetzt man die erkaltete Flüssigkeit mit obiger Wassermenge, erwärmt erst vor der Filtration wieder auf 80—90° und nimmt mit der wieder erwärmten Flüssigkeit die Filtration vor. Die Temperatur der Flüssigkeit von 80—90° ist notwendig, damit die Filtration flott von statten geht.

Nachdem der Rückstand, was ohne jede Schwierigkeit gelingt, ganz auf das Asbestfilter gebracht ist, wird erst mit etwa 300—400 ccm kochend heissem Wasser, darauf mit etwa 50 ccm erwärmtem Alkohol von etwa 93 Vol. % und schliesslich mit einem erwärmten Gemisch von Äther und Alkohol je nach der Substanz so lange ausgewaschen, bis das Filtrat völlig farblos ist.

Darauf wird das Asbestfilter, wenn man keinen Gooch-Tiegel angewendet hat, quantitativ in eine Platinschale gegeben, bis zur Konstanz des Gewichtes getrocknet, gewogen, darauf verbrannt, bis keine Kohleteilchen mehr wahrnehmbar sind, sondern der Asbest überall weiss gebrannt ist — die vollständige Verbrennung lässt sich durch Bedecken der Platinschale oder des Platintiegels mit einem Deckel wesentlich beschleunigen — und wieder gewogen. Die Differenz zwischen ersterem und letzterem Gewicht giebt die Menge aschefreier „Rohfaser."

2) Kochen der Pflanzenstoffe mit Glycerin ohne Benutzung eines Dampftopfes.

3 g lufttrockene, d. h. 5—14% Wasser enthaltende Substanz werden verlustlos in einen etwa 600 ccm fassenden trockenen Glaskolben von Schott'schem Glase — wie er für die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl benutzt wird — eingefüllt, wie oben mit 200 ccm Glycerin vom spez. Gewicht 1,230, welches 20 g konzentrierte englische Schwefelsäure auf 1 l enthält, versetzt, indem man etwa im Hals anhaftende Teilchen mit dem Glycerin in den Kolben spült, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden, der Inhalt bis zum Sieden erhitzt und von da an 1 Stunde genau im Sieden erhalten. Der Kolben steht auf einer Asbestplatte oder auf einem mit kleinem Rand und mit schwacher Asbestlage versehenen eisernen Teller und wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein Thermometer bis in die Flüssigkeit führt, und dessen andere Öffnung ein Glasröhrchen

enthält, welches mit dem aufrechtstehenden Kühler durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Es ist darauf zu achten, dass die Flamme nicht über den Rand des Asbest- oder Eisentellers hinüberschlägt und die Kolbenwandung erreicht, weil dadurch leicht eine teilweise Verkohlung der anhaftenden Substanz eintreten kann. Hat die Flüssigkeit die Temperatur von 120—130° erreicht, so beginnt sie meist stark zu schäumen; man muss alsdann und auch später beim Sieden einige Male umschwenken. Ein Überschäumen findet aber, wenn die erste starke Schaumbildung vorüber ist, nicht statt, weil die aus dem Kühler herunterfliessenden Tropfen den Schaum wieder verteilen. Hat die Flüssigkeit 1 Stunde lang gekocht, so lässt man auf 80 bis 90° C. erkalten, verdünnt sodann unter langsamem Eingiessen und anfänglichem Umschwenken mit 200—250 ccm kochend heissem Wasser, wie oben, filtriert direkt aus dem Kolben durch ein Asbestfilter und verfährt hinsichtlich des Auswaschens und Trocknens genau wie bei dem Verfahren 1). Der unlösliche Rückstand spült sich ohne jede Schwierigkeit quantitativ leicht mit der glycerinhaltigen Flüssigkeit, bez. mit dem Waschwasser aufs Filter. Kann man die Flüssigkeit nach dem Kochen nicht sofort filtrieren, so lässt man stehen und erwärmt dieselbe unter Verdünnen mit 200—250 ccm Wasser vor der Filtration wieder auf 80—90° C.

Nach König giebt Verfahren 2) mit 1) übereinstimmende Resultate. Hat man eine Rohfaser-Bestimmung nach König's Methode ausgeführt, so ist es notwendig, dies besonders anzugeben, da nach den älteren Methoden der Rohfaserbestimmung höhere Werte erhalten werden.

Übungsbeispiele.

1. **Bestimmung der löslichen Kohlenhydrate in Nestle's oder einem anderen Kindermehl unter Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes** (siehe oben).

Es sind enthalten in

Nestle's Kindermehl	42—43 %	in kaltem Wasser	lösliche Kohlenhydrate
Rademann's „	15—16 „	„ „ „	„ „
Kufeke's „	21—22 „	„ „ „	„ „
Timpe's Kraftgries	35—36 „	„ „ „	„ „

2. **Dextrosebestimmung.**

In einer Traubenzuckerlösung von ca. 1 %, die man 24 Stunden sich selbst überlassen hat, wird der Zucker bestimmt nach

10*

1) Soxhlet's massanalytischer Methode,
2) Reischauer's Titrationsverfahren,
3) Allihn's gewichtsanalytischer Methode,
4) Einhorn im Gärungs-Saccharometer,
5) der polarimetrischen Methode.

3. **Maltose-Bestimmung in Malzextrakten verschiedener Provenienz.**

4. **Dextrinbestimmung in Dextrinen verschiedener Provenienz** nebst Berücksichtigung von Zucker und unlöslichen Stoffen (Stärke, Stickstoffsubstanz u. s. w.)

Nach R. Forster sind verschiedene aus Stärke hergestellte Dextrinsorten, wie folgt, zusammengesetzt:

	Wasser	Dextrin	Zucker	Unlösliche Stoffe (Stärke, Stickstoff-Substanz u. s. w.)
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Dextrin aus Langensalza . . .	5,64	72,45	8,77	13,14
Dunkelgebrannte Stärke . . .	7,68	70,43	1,92	19,97
Braunes Dextrin	14,23	63,60	7,67	14,51
Gommelin	13,89	59,71	5,76	20,64
Älteres Dextrin	18,09	49,78	1,42	30,80
Hellgebrannte Stärke	7,98	5,34	0,24	86,47

5. **Zuckerbestimmung im Honig.**

Bestimmung der Dextrose, Lävulose und des Rohrzuckers im Honig.

Nach König ist der Gehalt des Honigs an diesen Zuckerarten folgenden Schwankungen unterworfen:

Dextrose 23,52—42,67 %
Lävulose 30,49—48,91 %
Rohrzucker 0 —12,91 %

6. **Zuckerbestimmung im Ungar-Wein nach dem Allihn'schen Verfahren.** Der Zuckergehalt des Ausbruch-Weines beträgt 17—20 %.

7. **Maltose- und Dextrinbestimmung im Bier.**

Im Bier kommt noch 0,5—2,0 % unvergorene Maltose vor; die Dextrinmenge schwankt bei den gewöhnlichen Bieren zwischen 3 und 6 %.

Zur Maltosebestimmung leitet man durch 50 ccm Bier, um die Kohlensäure auszutreiben, einen Luftstrom, verdünnt mit Wasser auf 200 ccm und verwendet von diesem Gemisch 25 ccm (bei geringerem Zuckergehalt 50 ccm). Man mischt kalt mit 50 ccm Fehling'scher Lösung, erhitzt zum Kochen, erhält 4 Minuten lang im Kochen und bestimmt das ausgeschiedene Kupferoxydul nach dem Allihn'schen Verfahren. In der am Schluss des

chemischen Teiles des Buches befindlichen Tabelle findet man die Maltosemenge angegeben, welche der gewogenen Kupfermenge entspricht.

Zur Dextrinbestimmung verdünnt man 25 ccm Bier auf 150 ccm mit Wasser, setzt 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 hinzu und erhitzt 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten neutralisiert man die Lösung nahezu mit Natronlauge, füllt auf 200 ccm auf und fällt hiervon 25 ccm mit 50 ccm Fehling'scher Lösung in der Hitze. Von der gefundenen Menge reduzierten Kupfers zieht man die auf $\frac{25}{8} = 3{,}125$ ccm Bier sich beziehende, vorher für Maltose ermittelte Kupfermenge ab und berechnet die Differenz auf Dextrin.

8. Bestimmung des Zuckers in Schokolade.

Die fein geschabte Schokolade wird zunächst mit Äther in einem Soxhlet-Apparat entfettet. Hierauf legt man statt des mit Äther gefüllten Kölbchens ein solches mit Alkohol vor und extrahiert, indem man das mit dem Soxhlet verbundene Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt, die Schokolade mit Alkohol, so lange dieser noch etwas löst. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade abgedampft und das Gewicht des Rückstandes festgestellt. Man löst in Wasser, fällt mit Bleiessig aus und polarisiert. Oder man fällt aus dem Filtrat durch Natriumsulfatlösung das überschüssige Blei aus, verdünnt hierauf mit Wasser, dass eine ca. 1 prozentige Zuckerlösung erhalten wird, und invertiert diese. Die so erhaltene Lösung behandelt man mit Fehling'scher Lösung nach dem Allihn'schen Verfahren.

Die Schokoladen enthalten gegen 50 % Zucker (Rohrzucker).

9. Milchzuckerbestimmung in Butter.

Ca. 10 g Butter werden auf ein Filter gebracht und mit Äther ausgewaschen, so lange dieser noch Fett löst. Nach Abdunsten des Äthers vom Filter oder durch Beseitigen der letzten Anteile Äther durch Nachwaschen mit Alkohol behandelt man den Filterrückstand mit Wasser und bestimmt im Filtrat den Milchzucker nach dem oben angegebenen Verfahren.

Der Milchzuckergehalt einer Butter beträgt ca. 0,5 %.

10. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin in Wein.[1]

4 ccm Wein versetzt man mit 10 ccm Alkohol von 96 Vol. Prozent. Entsteht hierbei nur eine geringe Trübung, welche sich in Flocken absetzt, so ist weder Gummi noch Dextrin anwesend. Bildet sich aber ein klumpiger, zäher Niederschlag, der zum Teil zu Boden fällt, zum Teil an den Wandungen des Gefässes hängen bleibt, so wird der Wein nach dem folgenden Verfahren geprüft:

100 ccm Wein dampft man auf etwa 5 ccm ein und versetzt unter Umrühren so lange mit Alkohol von 90 Vol. Prozent, als noch ein Niederschlag entsteht.

1) Nach der vom Bundesrat erlassenen Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines. Siehe K. Windisch Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin 1896. Verlag von Julius Springer.

Nach zweistündigem Stehenlassen filtriert man den Niederschlag ab, löst ihn in 30 ccm Wasser und führt die Lösung in ein Kölbchen von ca. 100 ccm Inhalt über. Hierauf versetzt man mit 1 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125, verschliesst das Kölbchen mit einem Stopfen, durch welchen ein 1 Meter langes, beiderseits offenes Rohr führt und erhitzt das Gemisch 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten macht man die Flüssigkeit mit einer Sodalösung alkalisch, verdünnt mit Wasser auf ein bestimmtes Volum und ermittelt den Zucker mit Fehling'scher Lösung entweder mass- oder gewichtsanalytisch nach den oben beschriebenen Verfahren. —

Zu obigem Versuch ist ein Wein zu verwenden, der künstlich mit einem Zusatz von Dextrin oder arabischem Gummi versetzt ist.

Zur Entscheidung der Frage, welcher dieser Zusätze vorliegt, benutzt man die wässerige Lösung der mit Alkohol bewirkten Fällung. Das arabische Gummi dreht die Ebene des polarisierten Lichtes links, das Dextrin rechts.

11. Stärkebestimmung in Weizenstärke, Kartoffelstärke, Weizenmehl.

Es sind in

Weizenstärke	82—84	%	Stärke	
Kartoffelstärke	80—83	„	„	
Weizenmehl	65—70	„	„	
Roggenmehl	58—62	„	„	enthalten.

12. Stärkebestimmung in Wurstwaren.[1]

a) Qualitativer Nachweis. Man betupft eine frische Schnittfläche der Wurst oder vermischt die wässerige erkaltete Abkochung derselben mit Jodjodkaliumlösung. Ein Mehl-, bez. Stärkezusatz ist erwiesen, wenn die fettfreie Masse oder die wässerige Abkochung nach Zusatz der Jodlösung eine deutliche schwarzblaue oder blaue Färbung zeigt. Eine schwache Stärkereaktion, d. h. das Auftreten einzelner, kleiner schwarzblauer Pünktchen in der fettfreien Wurstmasse, bez. schwache Bläuung der wässerigen Abkochung kann auch durch die Gewürzstärke hervorgerufen sein.

b) Mikroskopischer Nachweis s. den botanisch-mikroskopischen Teil dieses Buches!

c) Quantitative Bestimmung:

α) 20—40 g der hinreichend zerkleinerten und gemischten Wurstmasse werden zur Entfernung des Wassers mit Alkohol einige Zeit digeriert, abfiltriert, mit Alkohol etwas ausgewaschen und darauf im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Äther vom Fett befreit. Nach dem Verdunsten des Äthers rührt man die Masse, welche sich leicht quantitativ von dem sie umhüllenden Filtrierpapier trennen lässt, mit Wasser an und bringt die Stärke alsdann durch Erhitzen im Dampftopf oder durch Be-

1) Nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln u. s. w. Berlin, Julius Springer 1897.

handeln mit Diastase in Lösung (s. oben!). In beiden Fällen füllt man die Lösung auf ein bestimmtes Volum (etwa 200 ccm) auf und invertiert davon 100 ccm in einem 250 oder 500 ccm Kolben mit 10 ccm Salzsäure (vom spezifischen Gewicht 1,125) durch dreistündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten und Neutralisieren versetzt man die Lösung mit einigen ccm Bleiessig (bis kein Niederschlag mehr entsteht), fällt den Überschuss des zugesetzten Bleis durch eine gesättigte Natriumsulfatlösung aus und füllt den Kolbeninhalt zu 250, bez. 500 ccm auf. Nach dem Absetzen filtriert man die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter und verfährt zur Bestimmung der Dextrose, wie oben beschrieben.

Von der gefundenen Stärkemenge sind 0.5 % für etwa vorhandene Gewürzstärke in Abzug zu bringen, deren Menge jedoch im Allgemeinen nur 0,1—0,2 % beträgt.

β) Einfacher und ebenso genau ist das Verfahren von J. Mayrhofer, das auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer Kalilauge beruht, durch welche Zucker, Eiweiss, Fett u. s. w. gelöst werden:

10—20 g Wurst (je nachdem die Jodreaktion grössere oder kleinere Stärkemengen anzeigt) werden in dünnen Schnitten in einem Becherglase oder einer tieferen Porzellanschale (Porzellankasserole mit Stiel) mit 50 ccm 8 prozentiger alkoholischer Kalilauge übergossen, das Gefäss mit einem Uhrglas bedeckt und auf ein kochendes Wasserbad gesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Wurstmasse aufgelöst (der Auflösung kann durch Zerdrücken der Schnitte mit einem Glasstabe nachgeholfen werden). Man verdünnt mit heissem 50 prozentigen Alkohol, lässt absetzen und filtriert (Asbeströhrchen sind Papierfiltern vorzuziehen), wäscht noch zweimal mit heisser alkoholischer Kalilauge und schliesslich mit Alkohol nach, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure vollkommen klar bleibt und nicht mehr alkalisch reagiert. Nunmehr giebt man das Filter in das ursprüngliche Gefäss zurück und erwärmt mit etwa 60 ccm wässeriger Normalkalilauge auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang unter öfterem Umschütteln. Bei sehr mehlreichen Würsten, die aber selten vorkommen, verwendet man etwas stärkere Lauge, um eine vollkommene Lösung zu erzielen. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an und bringt zweckmässig das Volum der Flüssigkeit auf 100 ccm, wobei man den durch das Filter veranlassten Fehler vernachlässigt. Man filtriert und fällt in einem aliquoten Teil der Lösung die Stärke mit Alkohol aus. Der Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit 50 prozentigem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat beim Verdampfen auf einem Uhrgläschen einen Rückstand nicht mehr hinterlässt; sodann verdrängt man den verdünnten Alkohol mit absolutem, diesen endlich mit Äther und trocknet bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Die Ausfällung der Stärke ist vollkommen, wenn zur wässerigen Lösung derselben eine gleiche Menge Alkohol von 95 Gewicht-Prozent zugesetzt wird, so dass die Mischung etwa 50 % Alkohol enthält.

13. Rohfaserbestimmung in Roggen-Kleie oder in gröberem Weizenmehl. Der Prozentgehalt der Roggen-Kleie an Rohfaser beträgt gegen 6 %, des gröberen Weizenmehls gegen 1 %.

XIV. Nachweis und Bestimmung von Metallgiften.

Der Nachweis und die Abscheidung von Metallgiften aus organischen Substanzen werden in besonderen Lehrbüchern über toxikologische Chemie gelehrt. Da der Nahrungsmittelchemiker aber nicht selten in die Lage versetzt wird, festzustellen, ob ein Nahrungsmittel oder Genussmittel durch anorganische Gifte zufällig oder absichtlich verunreinigt oder endlich auf dem Wege der Bereitung oder durch die Aufbewahrung unabsichtlich mit Giftstoffen beladen wurde, so dürfen auch bei einer „Einführung“ in die praktische Nahrungsmittelchemie nicht Angaben über den Nachweis solcher Giftstoffe, insbesondere der Metallgifte, fehlen.

Von den Metallgiften, die in den Nahrungs- und Genussmitteln des öfteren aufgefunden wurden, sind es das Blei und das Zinn, die aus Kochgefässen und Essgeräten in die Speisen gelangen können, das Kupfer, welches in Brot, Konserven, Konditorwaren, alkoholischen Getränken beobachtet wurde, das Zink, welches man in amerikanischen Äpfelschnitten auffand, und das Chrom in Konditorwaren. Von giftigen Metalloïden soll an dieser Stelle auch des Arsens gedacht sein.

Die Abscheidung der genannten Metalle und des Arsens aus Nahrungs- und Genussmitteln richtet sich im Allgemeinen nach der Beschaffenheit der letzteren, d. h. es kann nicht eine Methode hierfür namhaft gemacht werden, die nun auf alle Fälle anwendbar wäre. Aber immerhin ist der Grundgedanke der gleiche: Extraktion des Giftstoffes mit Hilfe gewisser Lösungsmittel aus dem begleitenden organischen Material und Zerstörung der mitextrahierten organischen Substanz.

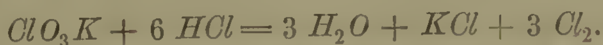
Man unterscheidet zwischen einer solchen Zerstörung der organischen Anteile auf trockenem und auf nassem Wege.

Auf trockenem Wege bewirkt man die Zerstörung, wenn es sich nur um kleine Mengen Untersuchungsobjekt handelt. Das in geeigneter Weise zerkleinerte oder bis zur Extraktdicke eingedampfte Material wird im Trockenschranke völlig ausgetrocknet und für sich oder zweckmässiger mit Kaliumnitrat im Porzellantiegel verascht. Zu dem Zweck trägt man in das geschmolzene Kaliumnitrat nach und nach die Trockensubstanz ein, die unter lebhaftem Verpuffen verbrennt. Den Rückstand nimmt man mit salpeter- oder salzsäurehaltigem Wasser auf und untersucht die

Lösung nach dem Gange der qualitativen, bez. quantitativen chemischen Analyse.

Von den Methoden der Zerstörung auf nassem Wege kommen vorzugsweise zwei in Betracht: 1) diejenige, welche eine Zerstörung organischer Substanz mit starker Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 bewirkt (die Substanz muss in diesem Falle eine pulver- oder mehlartige Beschaffenheit besitzen) und 2) diejenige, nach welcher eine Oxydation der organischen Substanz durch Chlorsäure und Salzsäure veranlasst wird. Man verwendet die Chlorsäure entweder in wässeriger Lösung oder zweckmässiger, indem man chlorsaures Kalium und Salzsäure bei erhöhter Temperatur auf das Untersuchungsobjekt einwirken lässt.

Chlorsaures Kalium und Salzsäure zersetzen sich im Sinne der Gleichung:



$$ClO_3K + 6\,HCl = 3\,H_2O + KCl + 3\,Cl_2.$$

Das freie Chlor übt seine zerstörende Wirkung auf die organischen Körper aus.

Man führt die Zerstörung zweckmässig in dem nebenstehenden Apparat (Abb. 64) aus. Als Zerstörungskolben kann ein gewöhnlicher Fraktionskolben (*a*) verwendet werden, dessen seitliche Abflussröhre (*r*) aufwärts gebogen ist. In dem Hals des Kolbens ist mittels eines Stopfens ein Scheidetrichter befestigt, welcher mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumchlorat (1 + 19) gefüllt ist. In den Zerstörungskolben giebt man die zu einem Brei angerührte organische Substanz, versetzt sie mit dem gleichen Volum $12\frac{1}{2}$ prozentiger Salzsäure und mit einer geringen Menge (0,5 g) chlorsauren Kaliums. Man erwärmt schwach auf dem Wasserbade und lässt, wenn die grünen Chlordämpfe nicht mehr sichtbar sind, aus dem Scheidetrichter (*s*) eine kleine Menge der Lösung von chlorsaurem Kalium zufliessen, worauf die Chlorentwickelung erneut beginnt. In dem aufwärts gebogenen Rohr (*r*) sammeln sich einige Tropfen Feuchtigkeit, die den Apparat locker verschliessen. Man hüte sich zu grosse Mengen chlorsaures Salz auf einmal zu der

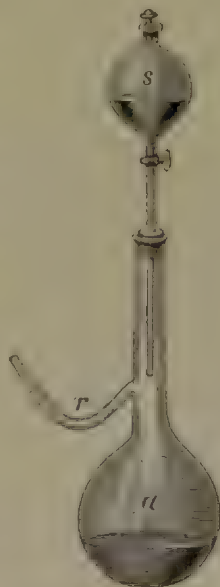


Abb. 64. Kolben zur Zerstörung organischer Substanzen mit Chlorsäure und Salzsäure.

Flüssigkeit zu geben und darf diese auch nicht zu stark erwärmen, da zufolge einer plötzlichen Entwickelung von reichlichen Mengen Chlor der Kolben explosionsartig zertrümmert werden kann. Die Desorganisation ist beendet, wenn der Kolbeninhalt eine gelbe, meist trübe Flüssigkeit darbietet.

Man lässt erkalten und filtriert die Flüssigkeit durch ein angenässtes Filter. Hierdurch werden die meist zu einem festen Kuchen erstarrte Fettschicht und die sonstigen Überbleibsel zurückgehalten, während im Filtrat sich die salzsaure Metalllösung befindet. War Arsen zugegen, so ist, wenn man dafür Sorge getragen hat, dass stets ein schwacher Chlorüberschuss bei dem Zerstörungsakt vorhanden war, Arsen nicht verloren gegangen, sondern durch das Chlor in Arsensäure übergeführt worden. Ist Blei zugegen, so wird der grösste Teil desselben in Form des in kalten wässerigen Flüssigkeiten schwer löslichen Bleichlorids im Rückstande sich befinden. Man wird daher diesen noch gesondert auf Blei untersuchen müssen. Das geschieht, indem man den Rückstand durch Eintragen in schmelzendes Kaliumnitrat verbrennt und den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser auszieht. Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder schwefelhaltigen Substanzen kann Blei auch als Bleisulfat sich im Rückstande befinden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Metallsalzlösung wird nach den bekannten Methoden der chemischen Analyse weiter behandelt.

Im Folgenden seien einige Sonderfälle betrachtet, die sich auf den Nachweis der Metalle (Metalloide) und auf die Abscheidung der Metallgifte nach abgeändertem, teils gesetzlich vorgeschriebenem Verfahren beziehen.

Bestimmung von Arsen.

Man weist das Arsen qualitativ in dem Marsh'schen Apparat nach (siehe Abb 65).

Mit granuliertem, arsenfreiem Zink und verdünnter arsenfreier Schwefelsäure (1+5) entwickelt man in der Flasche *a* Wasserstoff, der beim Durchstreichen durch das mit Chlorcalciumstückchen gefüllte U-Rohr getrocknet in das an einigen Stellen etwas eingezogene, aufwärts gebogene Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase gelangt. Ist die Luft aus dem Apparate durch den sich lebhaft

entwickelnden Wasserstoff — man bewirkt eine lebhaftere Entwickelung durch Hinzufügung einiger Tropfen Cuprisulfatlösung — entfernt, so zündet man bei *c* den Wasserstoff an und hält in die Flamme eine kalte Porzellanschale. Diese darf sich nicht mit Flecken beschlagen, wenn arsenfreies Material zur Entwickelung von Wasserstoff verwendet wurde. Hierauf lässt man durch Öffnen des Hahnes des Scheidetrichters *b*, in welchem sich das gelöste oder mit Wasser aufgeschwemmte arsenhaltige Material befindet, die Flüssigkeit des Gefässes *b* mit der Wasserstoffentwickelung in Berührung kommen. Das Arsen entweicht als Arsenwasserstoff und kann nachgewiesen werden, indem man eine kalte Porzellanschale in die Wasserstoffflamme hält, oder indem man die dünneren Teile der Glasröhre durch eine Flamme erhitzt.

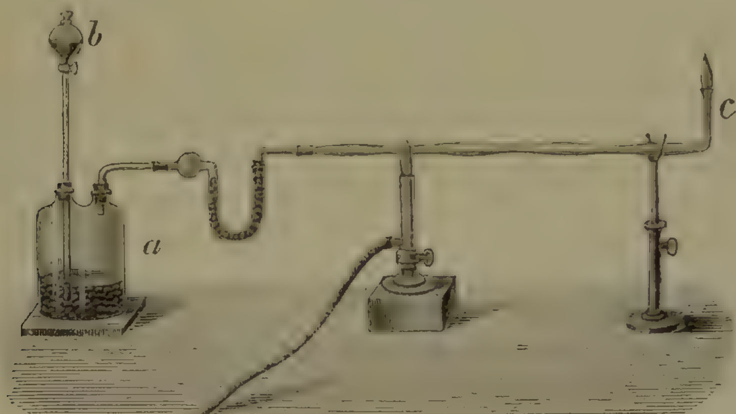


Abb. 65. Marsh'scher Apparat.

In ersterem Falle scheidet sich das Arsen in Form von Flecken auf der Porzellanschale ab, in letzterem Falle umkleidet sich das Innere des Glasrohres in der Nähe der erhitzten Stelle mit einem glänzenden Arsenspiegel. Arsenflecken wie Arsenspiegel verschwinden sofort, wenn man eine wässerige Lösung von Chlorkalk oder Natriumhypochlorit darauf einwirken lässt — zum Unterschiede von den sehr ähnlichen Antimonflecken.

Das Arsen muss, wenn es im Marsh'schen Apparate auf die oben beschriebene Weise nachgewiesen werden soll, entweder in Form der arsenigen oder Arsen-Säure vorhanden sein, nicht in Form eines Sulfids. Liegt ein solches vor, indem man z. B. aus einer Arsenlösung mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen gefällt hatte, so muss dieses zunächst zu Arsensäure oxydiert werden. Zu

dem Zwecke bringt man das frischgefällte Schwefelarsen entweder mit Bromwasser oder mit rauchender Salpetersäure zusammen, versetzt nach beendigter Oxydation das Filtrat mit Ammoniak und fällt die Arsensäure mit Magnesiagemisch als Ammonium-Magnesiumarseniat aus. Dieses wird dann zur Prüfung im Marsh'schen Apparate benutzt.

Zwecks quantitativer Bestimmung von Arsen in arsenhaltigen Nahrungs- oder Genussmitteln, fügt man vor der Veraschung der Substanz ein Oxydationsmittel, z. B. Ammoniumnitrat hinzu, um die Verflüchtigung des Arsens so viel wie möglich einzuschränken, oder dampft mit Hilfe von säurehaltigem Wasser hergestellte Auszüge des betreffenden Materials vorsichtig auf dem Wasserbade ein, zerstört die organische Substanz mit Chlor (wie oben näher erläutert) und fällt nach der Entfernung des überschüssigen Chlors das Arsen mit Schwefelwasserstoff aus der erwärmten und eventuell mit schwefliger Säure versetzten Lösung aus.

Das auf einem Filter gesammelte Schwefelarsen wird, wenn fremde Metallsulfide nicht vorhanden sind, sogleich mit Bromwasser behandelt, das gelbgefärbte Filtrat mit Ammoniak übersättigt, mit Ammoniumchlorid versetzt und mit Magnesiagemisch gefällt.

Das sich ausscheidende Ammonium-Magnesiumarseniat wird nach 24stündigem Stehen auf einem Filter gesammelt und mit verdünntem Ammoniak abgewaschen. Die vollständig bei 90° getrocknete Verbindung schüttet man, ohne das Filter auseinanderzufalten, in ein flaches Porzellanschälchen, während man mit warmer verdünnter Salpetersäure den noch im Filter haftend gebliebenen Teil des Niederschlags löst und mit heissem Wasser nachwäscht. Diese Lösung wird zunächst auf dem Wasserbade in einem grösseren Porzellantiegel zur Trockene verdunstet, im Luftbade erhitzt, mit dem grösseren Anteil der Fällung vereinigt und über der Bunsenflamme geglüht, wobei Magnesiumpyroarseniat hinterbleibt (vergl. Jannasch' Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse S. 64. 1897. Veit & Comp. Leipzig).[1]) Auf arsenige Säure berechnet man nach folgendem Ansatz:

$$1)\ \underbrace{As_2\,O_7\,Mg_2}_{310{,}72} : \underbrace{As_2\,O_3}_{198} = \text{Gefundene Menge} : x$$

$$2)\ \text{Angewandte Substanz} : x = 100 : y.$$

1) Zur Korrektion rechnet man für je 30 ccm Flüssigkeit, woraus die Fällung bewirkt wurde, $\frac{1}{2}$ mg Magnesiumpyroarseniat hinzu.

Nachweis von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- und Genussmitteln.

Nach dem Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen (vom 5 Juli 1887) dürfen gesundheitsschädliche Farben zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln, welche zum Verkaufe bestimmt sind, nicht verwendet werden. Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei. Kadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn enthalten. Zufolge einer reichsgesetzlichen Verfügung vom 10. April 1888 soll zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn, wie folgt, verfahren werden:

A. Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- und Genussmitteln.

I. Feste Körper.

1. Bei festen Nahrungs- oder Genussmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 g in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist so viel des Abschabsels in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genussmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an geringeren Mengen vorgenommen werden.

2. Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zerteilen und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messenden Menge reiner Salzsäure von 1,10—1,12 spezifischem Gewicht und so viel destilliertem Wasser zu versetzen, dass das Verhältnis der Salzsäure zum Wasser etwa wie 1 zu 3 ist. In der Regel werden 25 ccm Salzsäure und 75 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen.

Man setzt nun 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kalium zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im Ganzen 2 g des Salzes dem Zwecke entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, fügt man nochmals 0,5 g chlorsaures Kalium hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter, lässt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 ccm völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter samt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heissem

Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 ccm und vereinigt diese Flüssigkeit samt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, dass die Gesamtmenge der Flüssigkeit mindestens das Sechsfache der angewendeten Salzsäure betragen muss.

Wenn z. B. 25 ccm Salzsäure verwendet wurden, so muss das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 ccm betragen.

3. Man leitet nun durch die auf 60—80° C. erwärmte und bei dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit 3 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, lässt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselbe enthaltende Kochflasche, mit Filtrierpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stunden an einen mässig warmen Ort.

4. Ist ein Niederschlag entstanden, so ist derselbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mässig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 ccm Schwefelammonium, 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spezifischem Gewicht und 15 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 cm Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur Trockene. Das nach der Verdampfung Zurückbleibende übergiesst man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 ccm roter, rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hierbei einen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muss er von neuem so lange der Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure ausgesetzt werden, bis er im feuchten Zustande gelb erscheint.

5. Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem, kohlensaurem Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagiert, fügt 2 g eines Gemisches von 3 Teilen kohlensaurem und 1 Teil salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so dass eine gleichartige breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weisse Masse.

Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist.[1])

6. Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtriert durch ein nasses Filter. Ist Zinn zugegen, so befindet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weissen Zinnoxyds, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrate enthalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muss berücksichtigt werden, dass auch in das Filtrat kleine Mengen

1) Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so rührt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

von Zinn übergegangen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschflüssigkeit so weit ein, dass das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 ccm beträgt und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Sollte hierbei ein geringer Niederschlag von Zinnoxydhydrat entstehen, so filtriert man denselben ab und wäscht ihn, wie oben angegeben, aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergleiche Nr. 10.

7. Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdänsaures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmen von Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nötigenfalls filtrierte) Lösung, welche etwa 15 ccm betragen wird, in einem Kochfläschchen mit etwa dem gleichen Raumteile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure[1]) und lässt zunächst drei Stunden ohne Erwärmen stehen.

Enthielte nämlich die Flüssigkeit in Folge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoffniederschlages etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdänsaures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8. Die klare, bezw. filtrierte Flüssigkeit erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat.[2]) Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weisse Molybdänsäure ausscheidet. Man giesst die Flüssigkeit nach vierstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlage ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht und 80 Teilen Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmen in 2—4 ccm wässeriger Ammoniakflüssigkeit von etwa 0,96 spezifischem Gewicht, fügt 4 ccm Wasser hinzu, giesst, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt ¼ Raumteil Alkohol und dann 2 Tropfen Chlormagnesium-Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weisses, mehr oder weniger krystallinisches, arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltrieren und mit einer möglichst geringen Menge einer Mischung von 1 Teil Ammoniak, 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol auszuwaschen ist.

9. Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Löung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Ob-

---

1) Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Teil Molybdänsäure in 4 Teilen Ammoniak von etwa 0,96 spezifischem Gewicht löst und die Lösung in 15 Teile Salpetersäure von 1,2 spezifischem Gewicht giesst. Man lässt die Flüssigkeit dann einige Tage in mässiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nötig, klar ab. Vergl. auch Reagenzienverzeichnis.

2) Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

jektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wässeriger Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spezifischem Gewicht; ist Arsen vorhanden, so muss sich in der Berührungszone ein rotbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden.

Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wässeriger Ammoniakflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammoniummagnesium, der unter dem Miskroskope betrachtet, sich als aus spiessigen Kryställchen bestehend erweist.

10. Zum Nachweise des Zinns ist das, oder sind die das Zinnoxyd enthaltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen.[1] Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Öffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinnoxyd reduziert ist. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1,10—1,12 spezifischem Gewicht in den unteren Teil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, dass die Salzsäure im Schiffchen mit dem reduzierten Zinn in Berührung kommt und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man lässt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, bringt nötigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid, Schwefelwasserstoff und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure[2]) oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffchen-Inhalts ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelées und dergleichen.

11. Von Flüssigkeiten, Fruchtgelées und dergleichen ist eine solche Menge abzuwägen, dass die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersirup etwa 30 g, von Johannisbeergelée etwa 35 g, von Rotwein, Essig oder dergl. etwa 800—1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12. Fruchtsäfte, Geleés und dergl. werden genau nach Abschnitt I mit

1) Sollte der Rückstand in Folge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockene, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt erst dann.

2) Über die Bereitung dieser s. S. 162 unter 19.

Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. behandelt; dünne, nicht sauer reagierende Flüssigkeiten konzentriert man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium u.s.w.; dünne, sauer reagierende Flüssigkeiten aber destilliert man bis auf einen geringen Rest ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium u. s. w. In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und reinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach Nr. 3 zu erhaltenden.

B. Verfahren zur Feststellung des Arsengehaltes in Gespinnsten oder Geweben.

13. Man zieht 30 g des zu untersuchenden Gespinnstes oder Gewebes, nachdem man dasselbe zerschnitten hat, 3—4 Stunden lang mit destilliertem Wasser bei 70—80° C. aus, filtriert die Flüssigkeit, wäscht den Rückstand aus, dampft Filtrat und Waschwasser bis auf etwa 25 ccm ein, lässt erkalten, fügt 5 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu und prüft die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate unter Anwendung arsenfreien Zinks auf Arsen. Wird ein Arsenspiegel erhalten, so war Arsen in wasserlöslicher Form in dem Gespinnste oder Gewebe vorhanden.

14. Ist der Versuch unter Nr. 13 negativ ausgefallen, so sind weitere 10 g des Stoffes anzuwenden und dem Flächeninhalte nach zu bestimmen. Bei Gespinnsten ist der Flächeninhalt durch Vergleichung mit einem Gewebe zu ermitteln, welches aus einem gleichartigen Gespinnste derselben Fadenstärke hergestellt ist.

15. Wenn die nach Nr. 13 und 14 erforderlichen Mengen des Gespinnstes oder Gewebes nicht verfügbar gemacht werden können, dürfen die Untersuchungen an geringeren Mengen, sowie im Falle der Nr. 14 auch an einem Teile des nach Nr. 13 untersuchten, mit Wasser ausgezogenen, wieder getrockneten Stoffes vorgenommen werden.

16. Das Gespinnst oder Gewebe ist in kleine Stücke zu zerschneiden, welche in eine tubulierte Retorte aus Kaliglas von etwa 400 ccm zu bringen und mit 100 ccm reiner Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht zu übergiessen sind. Der Hals der Retorte sei ausgezogen und in stumpfem Winkel gebogen. Man stellt dieselbe so, dass der an den Bauch stossende Teil des Halses schief aufwärts, der andere Teil etwas schräg gerichtet ist. Letzteren schiebt man in die Kühlröhre eines Liebig'schen Kühlapparates und schliesst die Berührungsstelle mit einem Stück Kautschukschlauch. Die Kühlröhre führt man luftdicht in eine tubulierte Vorlage von etwa 500 ccm Inhalt. Die Vorlage wird mit etwa 200 ccm Wasser beschickt und, um sie abzukühlen, in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale eingetaucht. Den Tubus der Vorlage verbindet man in geeigneter Weise mit einer mit Wasser beschickten Péligot'schen Röhre.

17. Nach Ablauf von etwa einer Stunde bringt man 5 ccm einer aus Krystallen bereiteten, kalt gesättigten Lösung von arsenfreiem Eisenchlorür in die Retorte und erhitzt deren Inhalt. Nachdem der überschüssige Chlorwasserstoff entwichen, steigert man die Temperatur, so dass die Flüssigkeit ins Kochen

kommt und destilliert, bis der Inhalt stärker zu steigen beginnt. Man lässt jetzt erkalten, bringt nochmals 50 ccm der Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in die Retorte und destilliert in gleicher Weise ab.

18. Die durch organische Substanzen braun gefärbte Flüssigkeit in der Vorlage vereinigt man mit dem Inhalte der Péligot'schen Röhre, verdünnt mit destilliertem Wasser auf etwa 600—700 ccm und leitet, anfangs unter Erwärmen, dann in der Kälte, reines Schwefelwasserstoffgas ein.

19. Nach 12 Stunden filtriert man den braunen, zum Teil oder ganz aus organischen Substanzen bestehenden Niederschlag auf einem Asbestfilter ab, welches man durch entsprechendes Einlegen von Asbest in einen Trichter, dessen Röhre mit einem Glashahn versehen ist, hergestellt hat. Nach kurzem Auswaschen des Niederschlages schliesst man den Hahn und behandelt den Niederschlag in dem Trichter unter Bedecken mit einer Glasplatte oder einem Uhrglase mit wenigen ccm Bromsalzsäure, welche durch Auflösen von Brom in Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht hergestellt worden ist. Nach etwa halbstündiger Einwirkung lässt man die Lösung durch Öffnen des Hahnes in den Fällungskolben abfliessen, an dessen Wänden häufig noch geringe Anteile des Schwefelwasserstoffniederschlages haften. Den Rückstand auf dem Asbestfilter wäscht man mit Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht aus.

20. In dem Kolben versetzt man die Flüssigkeit wieder mit überschüssigem Eisenchlorür und bringt den Kolbeninhalt unter Nachspülen mit Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in eine entsprechend kleinere Retorte eines zweiten, im Übrigen dem in Nr. 16 beschriebenen gleichen Destillierapparates, destilliert wie in Nr. 17 angegeben, ziemlich weit ab, lässt erkalten, bringt nochmals 50 ccm Salzsäure von 1,19 spezifischem Gewicht in die Retorte und destilliert wieder ab.

21. Das Destillat ist jetzt in der Regel wasserhell. Man verdünnt es mit destilliertem Wasser auf etwa 700 ccm, leitet Schwefelwasserstoff, wie in Nr. 18 angegeben, ein, sammelt nach 12 Stunden das etwa niedergefallene Dreifach-Schwefelarsen auf einem, nach einander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschenen, bei 110° C. getrockneten und gewogenen Filterchen, wäscht den Rückstand auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol, mit erwärmtem Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

22. Man berechnet aus dem erhaltenen dreifachen Schwefelarsen die Menge des Arsens und ermittelt, unter Berücksichtigung des nach Nr. 14 festgestellten Flächeninhaltes der Probe, die auf qcm des Gespinnstes oder Gewebes entfallende Arsenmenge.

Nachweis von Kupfer in Mehl oder Brot (nach van der Bercho).

Man verascht 200 bis 300 g des betreffenden Mehles oder Brotes, zieht den Rückstand mit Salzsäure aus und verdampft zur Trockene. Den Rückstand nimmt man mit wenig Salzsäure haltigem Wasser auf und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff. Das gefällte Cuprisulfid wird mit verdünnter Salpetersäure in Lösung ge-

bracht und auf Kupfer entweder mit Ammoniak (Blaufärbung der Flüssigkeit) oder nach dem Versetzen der salpetersauren Lösung mit Natriumacetat mit Kaliumferrocyanidlösung (Rotfärbung bis Rotbraunfärbung) geprüft. Die Mehle enthalten fast alle kleine Mengen Kupfer.

Will man auf Grund des Kupferbefundes ein Urteil über die Gesundheitsschädlichkeit des Mehles abgeben, so kann natürlich nur eine quantitative Kupferbestimmung hier entscheiden.

Nachweis von Kupfer in Branntweinen (nach Nessler und Barth).

Die zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit einer sehr verdünnten Kaliumferrocyanidlösung und vergleicht die entstehende rötliche Farbe mit einer Kontrolllösung aus 2, 4, 6 und mehr mg Kupfergehalt im Liter. Geringere Mengen als 2 mg im Liter lassen sich durch die Bläuung einer dünnen alkoholischen Guajakharzlösung bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Blausäure noch bis zu 0,5 mg im Liter nachweisen.

Nachweis und Bestimmung des Zinks in amerikanischen Ringäpfeln (nach Hefelmann).

200 g Ringäpfel werden in einem weithalsigen Kolben mit so viel 25prozentiger Salzsäure übergossen, dass die Salzsäure alle Scheiben bedeckt, und unter öfterem Umschütteln 3 Stunden bei 40—60° C. hingestellt. Darauf wird mit der doppelten bis dreifachen Menge, vom Gewichte der Salzsäure, Wasser verdünnt und unter öfterem Umschütteln an einem warmen Orte 24 Stunden stehen gelassen. Den Inhalt des Kolbens bringt man sodann auf einen grossen Saugtrichter mit Witt'scher Filterplatte, saugt das salzsaure Extrakt ab und wäscht den Filterrückstand mit heisser 1prozentiger Salzsäure und zuletzt mit siedendem Wasser aus, bis das Waschwasser nur noch schwach gelb gefärbt ist. Der Filterrückstand bildet eine mussartige Masse, die nur noch wenige Äpfelstücke enthält, wenn man während der Extraktion der Äpfel häufig kräftig geschüttelt hat. Das durch das Waschwasser verdünnte salzsaure Extrakt, das etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ l beträgt, wird zunächst in einer Porzellanschale über der Flamme, später auf dem Wasserbade bis auf $\frac{1}{3}$ eingeengt und entweder $\frac{1}{2}$ Tag lang nach und nach mit kleinen Mengen Kaliumchlorat oxydiert, oder behufs Verkohlung

der organischen Massen dreimal mit Salzsäure auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingedampft. Im ersten Falle scheidet sich bei der Oxydation fast nichts Unlösliches aus, so dass man nach Verjagen des Chlors durch ein gewöhnliches Filter schnell abfiltrieren kann. Im anderen Falle zieht man den sauren kohligen Rückstand mit kochendem Wasser aus und filtriert durch ein Saugfilter. Die schwach rötlichen Filtrate werden in beiden Fällen mit Ammoniak übersättigt und zu der warmen Lösung weisses oder schwach gelbes Schwefelammon gefügt zur gemeinsamen Fällung des Eisens und des Zinks. Man lässt an einem warmen Orte 12 Stunden im fast gefüllten Literkolben bei lose aufgesetztem Kork stehen und filtriert dann den schwarzen Sulfidniederschlag ab. Niederschlag samt Filter giebt man darauf in einen Kolben und oxydiert mit kochendem Königswasser, erhitzt bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, übersättigt stark mit Ammoniak und darauf mit Essigsäure und fällt Zink als Zinksulfid mit Schwefelwasserstoff. Nach vollendeter Fällung setzt man pro 100 ccm Flüssigkeit 10 g Ammoniumnitrat hinzu, um das Schwefelzink dichter abzuscheiden, und filtriert den Niederschlag nach 12 bis 24 Stunden unter Auswaschen mit Ammoniumnitrat und Schwefelwasserstoff haltigem Wasser ab. Das getrocknete Filter wird samt Niederschlag nach dem Befeuchten mit konzentrierter Ammoniumnitratlösung im schräg liegenden Tiegel bei Luftzutritt verbrannt, Zinksulfid durch Abrösten in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen.

Identitätsreaktionen: das Zinkoxyd sei in der Hitze rein gelb, beim Erkalten weiss, mit wenig Kobaltnitrat befeuchtet, gebe es eine unschmelzbare grüne Masse (Rinmann's Grün). Die Ausführung des ganzen Verfahrens nimmt 4 bis 5 Tage in Anspruch.

Analyse von Blei-Zinnlegierungen.

Nach dem Reichsgesetz betreffend den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887 dürfen nach § 1 Ess-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Flüssigkeitsmasse nicht

§ 1.

1. ganz oder teilweise aus Blei oder einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung hergestellt,
2. an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthaltenden Metalllegierung verzinnt oder mit einer

in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung gelötet,

3. mit Email oder Glasur versehen sein, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gewichtsteilen 4 Gewichtsteile Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgeben.

Zur Herstellung von Druckvorrichtungen zum Ausschank von Bier, sowie von Siphons für kohlensäurehaltige Getränke und von Metallteilen für Kinder-Saugflaschen dürfen nur Metalllegierungen verwendet werden, welche in 100 Gewichtsteilen nicht mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten.

§ 2.

Zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, Saugringen und Warzenhütchen darf blei- und zinkhaltiger Kautschuk nicht verwendet sein. Zur Herstellung von Trinkbechern und von Spielwaren, mit Ausnahme der massiven Bälle, darf bleihaltiger Kautschuk nicht verwendet sein. Zu Leitungen für Bier, Wein oder Essig dürfen bleihaltige Kautschukschläuche nicht verwendet werden.

§ 3.

Geschirre und Gefässe zur Verfertigung von Getränken und Fruchtsäften dürfen in denjenigen Teilen, welche bei dem bestimmungsgemässen oder vorauszusehenden Gebrauche mit dem Inhalte in unmittelbare Berührung kommen, nicht den Vorschriften des § 1 zuwider hergestellt sein.

Konservenbüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des § 1 entsprechend hergestellt sein.

Zur Aufbewahrung von Getränken dürfen Gefässe nicht verwendet sein, in welchen sich Rückstände von bleihaltigem Schrote befinden, zur Packung von Schnupf- und Kautabak, sowie Käse dürfen Metallfolien nicht verwendet sein, welche in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten.

Zur Bestimmung von Blei und Zinn in Blei-Zinn-Legierungen behandelt man ca. 2 g einer solchen in einem Becherglase mit 10 bis 15 ccm chlorfreier Salpetersäure bis zur vollständigen Oxydation der Metalle und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Man befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure und nimmt ihn mit heissem Wasser auf. Das unlösliche Zinnoxyd wird auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlages und gesondertem Veraschen des Filters wird der Niederschlag in einem Porzellantiegel geglüht, nach dem Erkalten erneut mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, um etwa durch Kohleteilchen der Filterasche reduziertes Zinn in Zinnoxyd überzuführen, und abermals geglüht.

Das Zinnoxyd berechnet man, wie folgt, auf Zinn:

1) $\underbrace{Sn\,O_2}_{150,5} : \underbrace{Sn}_{118,5}$ = Gefundene Menge : x.

2) Angewandte Menge : $x = 100 : x_1$.

Das Filtrat vom Zinnoxydniederschlage, welches salpetersaures Blei enthält, versetzt man mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, dampft das Gemisch nebst Niederschlag zunächst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade soweit ein, bis sich weisse Dämpfe entwickeln, und zieht nach dem Erkalten den Rückstand mit 96prozentigem Alkohol aus. Das rückständige Bleisulfat bringt man auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht die Fällung mit 96prozentigem Alkohol aus und trocknet sodann Filter mit Bleisulfat bei 110° bis zum konstanten Gewicht.

Berechnung: 1) $\underbrace{SO_4Pb}_{302,96} : \underbrace{Pb}_{206,9}$ = Gefundene Menge : y.

2) Angewandte Menge : $y = 100 : y_1$.

Zur Prüfung der emaillierten oder glasierten Geschirre auf Blei verfährt man in der oben angegebenen Weise, indem man jene mit 4prozentiger Essigsäure eine halbe Stunde lang auskocht. Es empfiehlt sich, um einen etwaigen Fettüberzug des Geschirres vor der Behandlung mit Essigsäure zu beseitigen, das Geschirr zunächst mit einem mit Äther getränkten Wattebausch abzureiben, dann mit Alkohol und schliesslich mit Wasser abzuwaschen. Die essigsaure Lösung prüft man durch Versetzen mit Schwefelwasserstoff auf Bleigehalt.

Die Kautschukwaren prüft man auf Zink oder Blei, indem man jene in kleine Stücke zerschneidet und in geschmolzenes Kaliumnitrat einträgt. Die Schmelze behandelt man nach dem Erkalten mit schwefelsäurehaltigem Wasser und filtriert. Aus dem Filtrat fällt man nach der Neutralisation mit Ammoniak oder nach dem Versetzen mit Natriumacetat (um aus der schwefelsauren eine essigsaure Lösung zu machen) mit Schwefelwasserstoff das Zink als Zinksulfid, während der bei der Schwefelsäurebehandlung verbleibende Rückstand als Bleisulfat nach oben erläuterter Methode bestimmt wird.

Das Zinksulfid wird nach dem Trocknen mit Schwefel überschichtet, im Wasserstrom erhitzt und als $Zn\,S$ gewogen.

Berechnung: 1) $\underbrace{Zn\,S}_{97,46} : \underbrace{Zn}_{65,4}$ = Gefundene Menge : z.

2) Angewandte Menge : $z = 100 : z_1$.

Übungsbeispiele:

1. Arsenbestimmung.

a) 0,05—0,3 g Arsentrioxyd wird unter ein Stück Leberwurst gemischt. Das Arsen ist qualitativ als solches zu erweisen und die zugemischte Menge quantitativ zu bestimmen.

b) 0,05—0,3 g Arsentrioxyd ist unter 100 g Mehl zu mischen. Qualitativer Nachweis des Arsens und quantitative Bestimmung desselben!

c) In einer mit Fuchsin gefärbten zuckerhaltigen Flüssigkeit ist das Arsen zu bestimmen. Man muss selbstverständlich ein arsenhaltiges Fuchsin zu diesem Versuche verwenden oder einen besonderen Zusatz von arseniger Säure zu der Lösung machen.

d) Arsengehalt in einer grüngefärbten Tapete festzustellen.

2. Zinnbestimmung. Unter Gemüse wird etwas fein geschabtes oder gepulvertes Zinn (0,1—0,2 g auf 100 g) gemengt und dieses qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt.

3. Kupfernachweis.

a) in Mehl oder Brot.

b) in alkoholischen Getränken.

Man mischt zu dem Zweck Grünspan (basisch-essigsaures Cuprioxyd) in Mengen von 0,03—0,1 g unter 100 g Mehl oder Brot. Andererseits löst man 0,1—0,2 g Cuprichlorid in wässerig-alkoholischen Flüssigkeiten auf.

4. Zinknachweis. Untersuchung amerikanischer Ringäpfel nach Hefelmann's Methode auf Zink.

5. Blei- und Zinnbestimmung. Es sind verschiedene Blei-Zinn-Legierungen zu analysieren.

XV. Alkaloidbestimmungen.

In einigen Nahrungs-, bez. Genussmitteln sind Alkaloide enthalten, von deren mehr oder weniger reichlichem Vorhandensein der Wert jener mitbedingt wird. Zu dieser Klasse der Genussmittel gehören der Thee und der Kaffee, worin sich das Coffeïn findet, der Cacao, bez. die daraus hergestellte Schokolade, worin das dem Coffeïn chemisch nahestehende Theobromin vorkommt, der Pfeffer, welcher Piperin enthält, der Tabak, worin Nikotin enthalten ist. Es können aber auch Nahrungsmittel zur Untersuchung gelangen, worin der Nachweis von in verbrecherischer Absicht zugesetzten Giftstoffen, insbesondere von Alkaloiden geführt werden soll. Während die Beschäftigung mit diesem Nachweis Sache des

toxikologischen Chemikers ist und daher in besonderen Werken erörtert wird, kann der Nachweis einiger Giftstoffe, die, wie das Strychnin, wegen ihres sehr bitteren Geschmackes z. B. als Zusatz zum Bier verwendet worden sein sollen, in den Bereich der Untersuchungen des Nahrungsmittelchemikers gezogen werden. Zu den Körpern, welche alkaloidartige Eigenschaften besitzen, gehören ferner die Ptomaïne. Das sind Giftstoffe, welche sich unter geeigneten Bedingungen bei der Fäulnis des Fleisches, der Wurst, des Käses bilden und beim Genuss dieser Nahrungsmittel schädigend oder gar tötend auf den Organismus wirken. Dem Nachweis der Ptomaïne wird sich daher der Nahrungsmittelchemiker nicht entziehen können. Er betritt hier das Grenzgebiet der Nahrungsmittelchemie und toxikologischen Chemie.

Was den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Alkaloide angeht, so ist hierüber folgendes zu bemerken.

Alkaloide sind im Pflanzenreich vorkommende, an organische Säuren oder Gerbstoff gebundene stickstoffhaltige organische Körper von basischem Charakter.

Sie lassen sich mit Alkohol oder mit mineralsäurehaltigem Wasser aus dem betreffenden Material extrahieren und durch stärkere anorganische Basen, wie Natronlauge, Natriumkarbonat, Calciumhydroxyd, Ammoniak wieder in Freiheit setzen. Da die meisten Alkaloide von Äther oder Chloroform gelöst werden, so lassen sie sich nach der durch die erwähnten anorganischen Basen aus saurer wässeriger Lösung bewirkten Abscheidung durch Schütteln mit Äther oder Chloroform in diese überführen und nach Abdunsten der Lösungsmittel in freiem Zustande gewinnen. Hierauf beruht nicht nur der Nachweis, sondern auch die quantitative Bestimmung vieler Alkaloide.

Für die Abscheidung der Alkaloide sind je nach dem vorliegenden Material, in welchem sie enthalten sind, besondere Verfahren ausgearbeitet worden. Von diesen sollen einige, soweit sie sich auf die in nahrungsmittelchemischer Hinsicht wichtigen Alkaloide beziehen, mitgeteilt werden.

Bestimmung des Coffeïns im Thee.

1. Nach van Ledden-Hulsebosch. 5 g trockenes Theepulver, mit 1 g Calciumhydroxyd gemischt, werden mit 100 ccm Wasser in einem tarierten Erlenmeyer'schen Kölbchen 3 Stunden lang auf dem Wasserbade digeriert. Nachdem die Mischung kalt

geworden ist, wird das erste Gewicht wiederhergestellt und in 50 ccm des Filtrats 0,5 g wasserfreies Natriumkarbonat gelöst. Man filtriert abermals, wäscht das Filter mit wenig Wasser nach und verdunstet die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so weit, bis ungefähr 15 ccm übrig sind. Diese, nebst ein wenig Wasser, das zum Nachspülen des Schälchens dient, werden in den Perforator (Abb. 66) in *b* gefüllt. Die Flüssigkeit läuft durch *c* in *d* hinein und stellt sich in diesen beiden Schenkeln gleich hoch. Man hat darauf zu achten, dass beim Eingiessen in *b* nicht Flüssigkeit in *a* eintritt, da sonst diese in den Kolben gelangen kann. Man verhütet dies, indem man *b* nach der *a* entgegengesetzten Seite geneigt hält. Des weiteren darf die Flüssigkeit in dem weiteren Schenkel *d* nicht mehr als die Hälfte des Raumes des letzteren anfüllen. In dem leer tarierten Kölbchen, welches sich auf einem Wasserbade befindet, ist Äther enthalten. Die Mündung *b* verbindet man mit einem Kugelkühler, wie aus der Figur ersichtlich. Beim Erwärmen tritt der Ätherdampf durch *a* in *b* und von hier in den Kugelkühler ein, wo der Ätherdampf eine Verdichtung erfährt. Der Äther tropft nunmehr durch *b* in den Schenkel *c* und sammelt sich auf der zu extrahierenden Flüssigkeit. Zufolge des Gesetzes der kommunizierenden Röhren, nach welchem Flüssigkeiten in den Schenkeln dieser Röhren gleich hoch stehen, wird der Äther, da er spezifisch leichter als die Flüssigkeit ist, durch diese hindurchgedrückt und sammelt sich über der Flüssigkeit in *d* an. Während des Durchstreichens der Flüssigkeit entzieht er dieser das Coffeïn. Ist der mit Coffeïn beladene Äther so hoch in *d* gestiegen, dass er *a* erreicht, so fliesst er durch dieses Rohr in den Kolben zurück. Da das Verdampfen des Äthers, seine Verdichtung in dem Extraktionsraume und das Zurückfliessen des coffeïnbeladenen Äthers

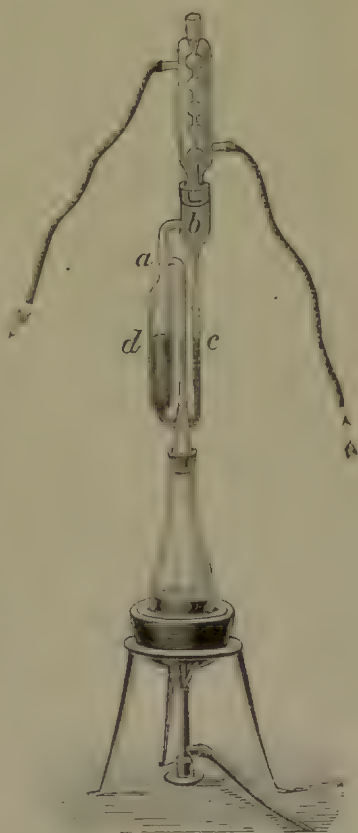


Abb. 66. Perforator nach van Ledden-Hulsebosch.

kontinuierlich erfolgt, so lässt sich nach dieser Methode eine vollkommene Extraktion des Coffeïns ermöglichen, wenn man den Apparat lange genug in Thätigkeit hält.

Es ist eine mehrstündige Extraktion erforderlich, weil der Äther ein verhältnismässig schlechtes Lösungsmittel für Coffeïn ist. Van Ledden-Hulsebosch hält eine 3stündige Perforierung für ausreichend. Nach dem Verdunsten des Äthers wird das zurückbleibende Coffeïn bei 100° C. getrocknet und gewogen.

2. Nach A. Hilger und A. Juckenack. Coffeïnbestimmung im Kaffee oder Thee. 20 g feingemahlener Kaffee, bez. zerriebener Thee (Rohkaffee ist vor dem Mahlen im Wassertrockenschranke möglichst auszutrocknen) werden mit 900 g Wasser bei Zimmertemperatur in einem Becherglase einige Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers vollständig ausgekocht, wozu bei Rohkaffee 3 Stunden, bei geröstetem Kaffee und bei Thee 1½ Stunden erforderlich sind. Man lässt dann auf 60—80° abkühlen, setzt 75 g einer Lösung von basischem Aluminiumacetat (Liquor Aluminii acetici des deutschen Arzneibuchs) und während des Umrührens allmählich 1,9 g Natriumbikarbonat hinzu, kocht nochmals etwa 5 Minuten auf und bringt das Gesamtgewicht nach dem Erkalten auf 1020 g. Nun wird filtriert, 750 g des völlig klaren Filtrats, entsprechend 15 g Substanz mit 10 g gefälltem und nach dem Trocknen gepulverten Aluminiumhydroxyd und etwas mit Wasser zum Brei angeschütteltem Filtrierpapier unter zeitweiligem Umrühren im Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Wassertrockenschranke völlig ausgetrocknet und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 8 Stunden mit Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der Zusatz des Filtrierpapierbreies beim Eindampfen der Flüssigkeit lässt einen voluminösen Rückstand erzielen, der sich leicht quantitativ von der Porzellanschale ablöst. Als Siedegefäss dient zweckmässig ein Schott'scher Rundkolben von etwa 250 ccm, der über freiem Feuer auf Asbestpapier erhitzt wird. Der Tetrachlorkohlenstoff wird schliesslich abdestilliert, das zurückbleibende Coffeïn im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen.

In Fällen, bei denen es auf absolut genaue Werte ankommt, verfährt man dann noch weiter in der Weise, dass man in dem erhaltenen Coffeïn den Stickstoff nach Kjeldahl (s. dort) bestimmt und auf wasserfreies Coffeïn umrechnet.

Der Tetrachlorkohlenstoff des Handels ist meist sehr unrein. Man reinigt ihn, indem man ihn 3—4 mal mit 5 prozentiger Soda-

lösung, dann 3 mal mit Wasser ausschüttelt, mit Chlorcalcium trocknet und fraktioniert.

3. Nach C. C. Keller. In einen etwas weithalsigen Scheidetrichter bringt man 6 g getrocknete, unzerkleinerte (also nicht gepulverte) Theeblätter und übergiesst sie mit 120 g Chloroform. Nach einigen Minuten, d. h. nachdem das Chloroform den Thee durchdrungen hat, giebt man 6 ccm Ammoniakflüssigkeit (spezifisches Gewicht 0,960 = 10 % NH_3) hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um. Unter der Einwirkung des Ammoniaks quellen die Theeblätter bald stark auf, der Gerbstoff wird gebunden, während das Coffeïn in das Chloroform übergeht.

Man lässt nunmehr den Scheidetrichter ruhig stehen, bis die Lösung vollständig klar geworden ist und der Thee die wässerige Flüssigkeit völlig aufgesogen hat, was je nach der Theesorte 3 bis 6 Stunden und länger dauert. Hierauf lässt man 100 g des Chloroforms, entsprechend 5 g Thee, durch ein kleines, mit Chloroform benetztes Filter in ein tariertes Kölbchen abfliessen und destilliert das Chloroform im Wasserbade ab. Den Rückstand übergiesst man mit 3—4 ccm absolutem Alkohol, den man im Wasserbade wegkochen lässt, indem man die Alkoholdämpfe mit einem kleinen Handgebläse wegbläst. Das Coffeïn ist dann in wenigen Minuten trocken und von den letzten, oft hartnäckig anhaftenden Resten Chloroform befreit.

Das so erhaltene Rohcoffeïn wird von dem anhaftenden ätherischen Öl, etwas Fett und Pflanzenwachs, sowie Chlorophyll, wie folgt, befreit: Man stellt das Kölbchen auf ein kochendes Wasserbad und übergiesst das Rohcoffeïn, nachdem es heiss geworden, mit einer Mischung aus 7 ccm Wasser und 3 ccm Alkohol, worauf das Coffeïn beim Umschwenken des Kölbchens fast augenblicklich in Lösung geht. Längeres Erhitzen wirkt nachteilig. Man giebt nunmehr noch 20 ccm Wasser hinzu, verschliesst das Kölbchen und schüttelt den Inhalt kräftig durch, worauf sich das Chlorophyll zusammenballt, so dass die Filtration glatt von statten geht. Die Lösung wird durch ein kleines, mit Wasser benetztes Filter gegossen, Kölbchen und Filter mit 10 ccm Wasser nachgespült, das Filtrat in einem tarierten Glasschälchen zur Trockene verdampft und der Rückstand gewogen. Das Gewicht, mit 20 multipliziert, ergiebt den Prozentgehalt des Thees an Coffeïn.

Bestimmung des Theobromins, bez. Coffeïns im Cacao.

1. Nach Wolfram-Weigmann. 20 g Cacaomasse werden mit heissem Wasser zu einem feinen Brei zerrieben, mit einer grösseren Menge Wasser $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht, auf 1 Liter aufgefüllt und filtriert. Von dem Filtrat werden 500 ccm mit Ferriacetat unter Kochen gefällt, filtriert, das Filtrat wird eingeengt, mit Schwefelsäure (mindestens bis zu 6 %) stark angesäuert und mit einer genügenden Menge Natriumphosphowolframatlösung (siehe Reagenzienverzeichnis) gefällt. Der weisse Niederschlag wird nach 2—3 stündigem Stehen durch ein schwedisches Filter abfiltriert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen und der Filterinhalt noch feucht nach Kjeldahl (s. Stickstoffbestimmung) verbrannt. Die gefundene Stickstoffmenge — nach Abzug des Stickstoffgehaltes des Filters — multipliziert man mit 3.215 und erhält so die Menge Theobromin.

2. Nach Hilger-Eminger. 10 g in Pulver verwandelte Cacaobohnen oder Cacaopräparate (Cacaopulver, Schokolade) werden in einem Glaskolben mit 150 g Petroläther übergossen, der Kolben gut verkorkt und diese Mischung unter öfterem Umschütteln ungefähr 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird die rückständige Masse getrocknet und eine bestimmte Menge, etwa 5 g davon, für die Theobrominbestimmung in Arbeit genommen. Diese Menge wird mit 100 g einer 3—4 prozentigen Schwefelsäure am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die Bildung des Cacaorotes (Änderung der ursprünglichen Farbe) zu Tage tritt. Diese Arbeit nimmt ungefähr eine halbe Stunde Zeit in Anspruch. Nun wird der Inhalt des Kolbens in ein Becherglas gespült und in der Hitze mit Baryumhydroxyd (die nötige Menge muss berechnet werden) neutralisiert. Das Ganze wird dann in einer Schale, deren Boden mit Quarzsand belegt ist, abgedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in eine Papierhülse gebracht und mit 150 g Chloroform im Soxhlet-Apparat fünf Stunden lang ausgezogen. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand eine Stunde lang bei 100° getrocknet. Hierauf wäscht man mit Tetrachlorkohlenstoff und zwar höchstens mit 100 g, indem man den Inhalt des Kolbens eine Stunde lang öfter umschüttelt. Dabei geht das Fett mit dem Coffeïn in Lösung. Diese Lösung wird durch Destillation oder Verdunsten von dem Tetrachlorkohlenstoff befreit, der erhaltene Rückstand mit siedendem Wasser wiederholt ausgekocht und die wässerige Lösung in einer gewogenen Schale eingedampft und gewogen (Coffeïnmenge). Das

Theobromin, das sich noch im Kolben befindet, sowie das Filter, durch welches filtriert wurde, werden ebenfalls mit Wasser ausgekocht, abfiltriert, verdampft und so das Theobromin frei von allen Beimengungen gewonnen.

Bestimmung des Piperins im Pfeffer.

1. Nach J. König. 10—20 g des feinst gepulverten Pfeffers werden mit starkem Äthylalkohol (oder auch Methylalkohol oder Petroläther) vollständig extrahiert und der Alkohol, bez. der Petroleumäther verdunstet; der Extraktionsrückstand, welcher aus Piperin und scharfem Harz besteht, wird behufs Lösung des letzteren mit einer kalten Lösung von Natrium- oder Kaliumkarbonat behandelt und die Lösung filtriert; das ungelöst bleibende Piperin wird nochmals in Alkohol oder Petroläther gelöst und nach Verdunsten der Lösungsmittel getrocknet und gewogen.

Das Harz kann aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällt, abfiltriert und durch abermaliges Lösen in Alkohol, Verdunsten und Trocknen quantitativ bestimmt werden.

2. Nach A. Hilger und F. E. Bauer. In eine Kochflasche von 300—350 ccm Inhalt, deren Hals eine Weite von mindestens 30 mm hat, wird mittels durchbohrten Korkes ein ungefähr 15 cm langes und 22 mm weites Reagenzglas eingesetzt und so weit eingeschoben, dass der Boden desselben noch eben etwas über die später in die Kochflasche zu bringende Flüssigkeit zu stehen kommt. Im Boden des Reagenzglases befindet sich eine etwa 5 mm weite Öffnung, ebenso in der Wandung dicht unterhalb des Korkes. Das Reagenzglas wird seinerseits mit einem Rückflusskühler verbunden.

Das zu extrahierende Pfefferpulver, z. B. 10 g, bringt man in einer Filtrierpapierhülse in das Reagenzglas, über dessen Boden man zweckmässig zuvor etwas Baumwolle gelegt hat. Auch die Oberfläche des Pfeffers kann mit etwas Baumwolle bedeckt werden. Nachdem in die Kochflasche etwa 80 g absoluten Alkohols gegeben worden sind, schiebt man in dieselbe das mit dem Rückflusskühler verbundene Reagenzglas so weit hinein, dass der Boden des lezteren noch etwa 0,5 cm von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist, und erhitzt im kochenden Wasserbade. Der Alkoholdampf gelangt durch die seitliche Öffnung des Reagenzglases in den Kühler, verdichtet sich hier und fliesst dann tropfenweise auf das Pfefferpulver herab, um schliesslich, mit Extraktionsstoff beladen, durch die untere

Öffnung des Reagenzglases wieder in den Glaskolben zu gelangen. Eine vollständige Extraktion dauert höchstens 5 Stunden.

Der alkoholische Auszug aus 10 g Pfeffer (bei schwarzem Pfeffer ist derselbe dunkelgrün, bei weissem hellbraun) wird mit etwas alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, der geringe Niederschlag nach dem Absetzen abfiltriert, mit Weingeist ausgewaschen und aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird zwecks Verjagung des Schwefelwasserstoffs eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, filtriert, das Filtrat damit ausgewaschen und die Flüssigkeit stark eingeengt. Nun wird mit so viel Alkohol in ein Einschlussrohr gespült, dass die Flüssigkeitsmenge nicht mehr als 20 ccm beträgt, dann 1—1,5 g Kaliumhydroxyd hinzugeben, das Rohr zugeschmolzen und mindestens 24 Stunden auf 100—105° im Schiessofen erhitzt. Hierauf wird der Inhalt des Rohres mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und so viel Wasser hinzugesetzt, dass das gebildete piperinsaure Kalium bei gelindem Erwärmen vollständig in Lösung geht. Nach Zusatz von Salzsäure bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaktion wird zur Trockene verdampft, um den Weingeist zu entfernen und zugleich die durch Einwirkung des Alkalis auf das Glas etwa in Lösung gegangene Kieselsäure möglichst unlöslich zu machen. Der Rückstand wird mit heissem Wasser behandelt, abfiltriert und so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats nach dem Eintrocknen auf einem Uhrglas keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filtrat wird auf etwa 50 ccm konzentriert und noch heiss mit Salzsäure in geringem Überschuss versetzt. Die in hellgelben Flocken abgeschiedene Piperinsäure wird nach völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigt, worauf die Piperinsäure in warmem verdünnten Weingeist gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Kochenilletinktur als Indikator (siehe Reagenzienverzeichnis) mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge titriert wird.

Die Anzahl der verbrauchten ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge mit 0,0218 multipliziert ergeben die Menge der Piperinsäure und mit 0,0285 multipliziert die entsprechende Menge Piperin.

Bestimmung des Nikotins im Tabak.

1. Nach R. Kissling. Der Tabak wird entrippt, zerschnitten, bei gelinder Wärme (50—60° C.) 1—2 Stunden getrocknet und in

ein grobes Pulver in einer unglasierten Reibschale zerrieben. Sodann werden 20 g dieses Pulvers mit 10 ccm einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 g $NaOH$, 40 ccm Wasser, 60 ccm 95 prozentigen Alkohols) verrieben, das feuchte Pulver in eine Papierhülse gegeben und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird sodann vorsichtig abdestilliert, doch so, dass nicht die Gesamt-Menge Äther entfernt ist. Hierauf versetzt man den Rückstand mit einer sehr verdünnten Natronlauge (4 g $NaOH$ in 1000 ccm Wasser) und unterwirft ihn der Destillation im Dampfstrom. Mit der Zuströmung des Wasserdampfes wird erst begonnen, wenn die nikotinhaltige Flüssigkeit schon einige Minuten gekocht hat. Gegen Ende der Destillation soll der Kolbeninhalt noch ca. 25 ccm betragen. Man destilliert 400 ccm ab. Nach Durchmischen des Destillates titriert man unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure. 1 Teil SO_3 entspricht 4,05 Teilen Nikotin.

2. Nach C. C. Keller. 6 g des trockenen Tabaks werden in einem Medizinglase von 200 ccm Inhalt mit 60 g Äther und 60 g Petroleumäther übergossen, 10 ccm 20 prozentiger Kalilauge hinzugefügt und die Mischung kräftig und anhaltend geschüttelt. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfter wiederholt, worauf man die Mischung 3 bis 4 Stunden ruhig stehen lässt, dann 100 g der ätherischen Lösung durch ein kleines Faltenfilter (von ca. 10 cm Durchmesser) in ein reines Medizinglas von 200 g Inhalt abfiltriert. Man darf hierbei den Tabak nicht aufschütteln, damit nicht feine Partikelchen desselben durch das Filter gehen. In dem Äther-Petroleumgemisch befinden sich neben dem Nikotin auch kleine Mengen Ammoniak, die erst entfernt werden müssen. Zu dem Zweck wird mittels eines Handgebläses, das mit einer, in eine nicht zu feine Spitze endigenden, auf den Boden des Glases reichenden Glasröhre, z. B. einer kleinen Pipette, verbunden ist, ein kräftiger Luftstrom durch die Mischung geleitet, so dass sie in lebhaftes Aufwallen gerät. Nach $1^1/_2$ Minuten ist alles Ammoniak entfernt, dabei verdunsten 8—10 g Äther. Nunmehr versetzt man die ammoniakfreie Lösung mit 10 ccm Alkohol, einem Tropfen einer einprozentigen Jodeosinlösung (siehe Reagenzienverzeichnis) und 10 ccm Wasser, verschliesst die Flasche und schüttelt kräftig um. Nikotin und Jodeosin gehen in das Wasser über, welches sich rot gefärbt abscheidet. Hierauf giebt man eine bestimmte Menge, z. B. 7 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure hinzu und

schüttelt wieder; bleibt die Rotfärbung bestehen, so fügt man wieder 1 ccm der Säure zu und fährt in dieser Weise fort, bis die Entfärbung eintritt. Nach jedem Säurezusatz muss kräftig und anhaltend geschüttelt werden. Angenommen, die Rotfärbung sei nach Zusatz von 8 ccm Säure noch beobachtet worden, bei Zusatz von 9 ccm aber sei Entfärbung eingetreten, so liegt die Grenze zwischen 8 und 9 ccm. Man giebt nun 0,5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak hinzu und schüttelt um; bleibt die wässerige Flüssigkeit farblos, so fährt man mit Zusatz von $^1/_{10}$ ccm NH_3 fort, bis eben eine leichte Rosafärbung eintritt, womit der Endpunkt erreicht ist.

1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure entspricht 0,0162 g Nikotin. Durch Multiplikation der gefundenen Menge mit 20 erfährt man den Prozentgehalt des Tabaks an Nikotin.

Nachweis von Ptomaïnen.

Der Nachweis von Ptomaïnen, d. h. Giftkörpern von basischem Charakter, die sich bei der Zersetzung von Fleisch bilden, verlangt grosse Erfahrung und begegnet Schwierigkeiten, welche zur Zeit der Chemiker allein nicht zu überwinden vermag. In vielen Fällen kann nur der physiologische Versuch eine Entscheidung herbeiführen. Wer sich eingehender mit dem Nachweis der Ptomaïne zu beschäftigen wünscht, dem seien die vortrefflichen Untersuchungen L. Brieger's I und II. Heft 1885, III. Heft 1886 zum eingehenden Studium empfohlen. Auch verdient die Schrift K. Tamba's „Studien über das Verhalten der Ptomaïne“ Inauguraldissertation, Erlangen, Berücksichtigung. Eine Anleitung zur Isolierung und Bestimmung der einzelnen Ptomaïne bei Abwesenheit von Alkaloiden ist endlich in König's Menschlichen Nahrungs- oder Genussmitteln, Bd. II. S. 108. III. Auflage, Julius Springer Berlin 1893, enthalten, sowie in den „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln“. Heft I. S. 35. Berlin, Verlag von Julius Springer 1897.

In dem vorliegenden Buch, welches eine „Einführung“ in die praktische Nahrungsmittelchemie darstellt, kann auf diese Arbeiten, auch mit Rücksicht darauf, dass sie bisher noch keineswegs abgeschlossen sind, nicht näher eingegangen werden.

Übungsbeispiele:

1. Bestimmung von Coffeïn in Thee. Es sind die oben näher erläuterten Methoden von van Ledden-Hulsebosch, Hilger und Juckenack, Keller vergleichend zu prüfen. Nach Keller ist grüner Thee ärmer an Coffeïn als schwarzer Thee. Grüner Thee enthält durchschnittlich 2,54 %, von schwarzem Thee zeigten nach Keller 43 Sorten einen Durchschnittsgehalt von 3,15 % Coffeïn. Nach demselben Autor ist der Peccothee, also die jungen Blätter und Blattknospen, am reichsten an Coffeïn. Die untersuchten Proben enthielten im Minimum 3,25 %, im Maximum 4,24 %, im Durchschnitt 3,68 %. Dann folgt der Congothee mit einem durchschnittlichen Gehalt von 3,225 %, Minimum 3,09 %, Maximum 3,53 %; endlich der Souchongthee mit einem durchschnittlichen Gehalt von 2,905 %, Minimum 2,54 %, Maximum 3,20 %.

Die Hilger-Juckenack'sche Methode liefert nach Gadamer zu niedrige Werte.

2. Bestimmung des Theobromins in Cacaobohnen, bez. Cacao. Es sind vergleichend Wolfram-Weigmann's und Hilger-Eminger's Methode auszuführen. Die letztere hat bei der Untersuchung von Cacaobohnensorten verschiedener Provenienz folgende Werte an Theobromin ergeben:

Puerto-Cabello 1,05 %, Maracaibo 1,84 %, Cauca 2,03 %, Caracas 1,43 %, Ceylon 2,06 %, Java 2,34 %, Trinidad 1,98 %, Para 1,08 %, Granada 1,90 %, Surinam 1,83 %, Guayaquil Ariba 1,20 %, Guayaquil Machala 0,88 %, Kamerun 1,83 %, St. Thomé 2,09 %, Bahia 2,04 %, Samana 1,82 %, Cap Hayti 2,07 %, Domingo 1,98 %.

Der Theobromingehalt der Schokolade ist durch die Zusätze, welche Cacaomasse zur Herstellung jener erfährt (Zucker u. s. w.), entsprechend erniedrigt, in guten Sorten Schokolade um 50 % vermindert.

3. Bestimmung des Piperins im Pfeffer nach Hilger-Bauer's Methode. Nach genannten Autoren enthalten verschiedene Pfeffersorten folgende Piperinmengen:

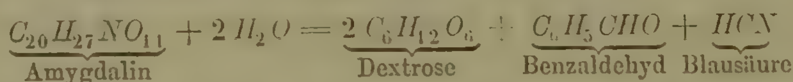
Singapore, weiss: 6,34 %, Singapore, schwarz: 5,74 %, Aleppi, schwarz: 6,3 %, I. Tellichery, schwarz: 5,42 %, II. Tellichery, schwarz: 5,8 % Lampong, schwarz: 7,2 % Piperin.

4. Bestimmung des Nikotins im Tabak. Es sind vergleichende Untersuchungen nach den Methoden Kissling's und Keller's auszuführen.

In Cigarren inländischer Provenienz hat Keller 1,49—2,883 %, in echt importierten Havanna-Cigarren 1,231—2,851 %, in Cigarrettentabak 2,333—3,499 % Nikotin gefunden. In älteren Proben nicht fermentierter Tabakblätter wurden 2,106—2,851 % Nikotin von Keller ermittelt.

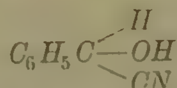
XVI. Blausäurebestimmung.

Die Blausäure oder Cyanwasserstoffsäure, HCN, kommt in manchen alkoholischen Getränken (Branntweinen) vor, die aus zucker- und amygdalinhaltigen Substanzen durch Vergärenlassen hergestellt werden. Amygdalin ist ein Glykosid, das sich in den bitteren Mandeln, in den Pfirsich-, Pflaumen- (Zwetschen-), Kirschkernen findet. Durch die Einwirkung von Fermenten wird das Amygdalin im Sinne folgender Gleichung gespalten:



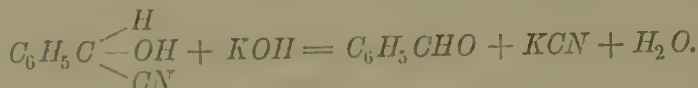
$$\underbrace{C_{20}H_{27}NO_{11}}_{\text{Amygdalin}} + 2\,H_2O = \underbrace{2\,C_6H_{12}O_6}_{\text{Dextrose}} + \underbrace{C_6H_5CHO}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{HCN}_{\text{Blausäure}}$$

Die Blausäure bleibt an den Benzaldehyd als Benzaldehydcyanhydrin:



$$C_6H_5C\begin{matrix} \diagup H \\ - OH \\ \diagdown CN \end{matrix}$$

gebunden, welche Verbindung durch Einwirkung von Alkalien mit Leichtigkeit zerlegt wird:



$$C_6H_5C\begin{matrix} \diagup H \\ - OH \\ \diagdown CN \end{matrix} + KOH = C_6H_5CHO + KCN + H_2O.$$

Zu den beliebten blausäurehaltigen alkoholischen Getränken gehören der Zwetschen- und Kirschbranntwein (Kirschwasser). Man gewinnt diese Alkoholika, indem man die reifen Zwetschen oder Kirschen mit den Kernen zerstampft und die Masse der Gärung überlässt. Hierauf destilliert man aus einer Blase über freiem Feuer die alkoholische Flüssigkeit ab, die je nach der Bereitungsweise 25—60 Volumprozent Alkohol enthält. In dem Destillat findet sich dann auch Benzaldehydcyanhydrin. Die Menge der Blausäure in diesen alkoholischen Getränken ist meist eine sehr geringe. Nach den Untersuchungen von Nessler und Barth, welche 41 verschiedene Kirschwasserproben auf ihren Blausäuregehalt prüften, schwankte dieser in 1 l zwischen 0,003—0,017 g HCN. Zur quantitativen Bestimmung der Blausäure sind daher verhältnismässig grosse Mengen der Alkoholika erforderlich, soll die Bestimmung von annähernder Genauigkeit ausfallen.

Nessler und Barth haben deshalb eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für Blausäure ausgearbeitet, welche mit einer

geringen Menge des Branntweins ausgeführt wird und leidlich genaue Resultate liefert.

Das Verfahren wird, wie folgt, gehandhabt:

10 ccm Branntwein werden mit 3 Tropfen einer 0,5 prozentigen Cuprisulfatlösung und mit 1,5 ccm einer frisch bereiteten Guajakharztinktur versetzt (bereitet aus 2 g Guajakharz und 100 ccm 50 prozentigem Alkohol bis zur weingelben Färbung). Man bringt die Guajaktinktur schichtend über das Kirschwasser, vermischt dann plötzlich durch einmaliges Umkehren des verschlossen gehaltenen Reagenzglases und vergleicht die Bläuung schnell mit derjenigen einer Kontrolllösung. Als solche benutzt man eine Verdünnung von Bittermandelwasser von bekanntem Gehalt mit 50 prozentigem Alkohol.

XVII. Nachweis fremder Farbstoffe.

Um missfarbigen Fleischwaren ein frischeres Aussehen zu geben, oder um leicht die Farbe verändernden Fleischwaren, z. B. Cervelatwürsten, die Naturfarbe zu erhalten, werden solche mit fremden Farbstoffen versetzt. Als rote Farbstoffe kommen hierfür in Anwendung: Fuchsin, Azofarbstoffe und Karmin (Kochenillefarbstoff).

Rotes Sandelholzpulver und roter Bolus dienen zur Färbung von Schokolade; die Kiemen toter Fische werden, um ihnen den Anschein zu geben, als wären sie noch unlängst am Leben gewesen, mit sog. Saftrotstangen gefärbt. — Eiernudeln, die mit Eiern nicht in Berührung gekommen sind, sowie Maccaroni werden, um die Naturfarbe des Eigelbs nachzuahmen, mit Safran oder Kurkuma oder Auramin oder wohl auch Pikrinsäure oder Dinitrokresol gefärbt. — Butter erhält ihr geschätztes Gelb durch Versetzen mit Auszügen von Kurkuma, Saflor, Safran, Victoriagelb, Mohrrübe, Orleans u. s. w. — Rotwein wird mit Teerfarbstoffen, aber auch mit Pflanzenfarbstoffen, z. B. dem Saft der Malven, Heidelbeeren, Hollunder u. s. w., aufgefärbt.

Der Nachweis aller der genannten und anderer Farbstoffe kann den Nahrungsmittelchemiker beschäftigen und bedarf daher eines eingehenden Studiums. Es ist oft recht schwer, die Anwesenheit eines fremden Farbstoffes in Nahrungs- und Genussmitteln

festzustellen, aber in den meisten Fällen noch viel schwieriger, den betreffenden Farbstoff zu charakterisieren.

Im Folgenden seien einige leichter nachweisbare Farbstoffe besprochen.

Nachweis roter Farbstoffe in Fleischwaren, insbesondere in Wurst.[1])

1. Nachweis und Bestimmung des Fuchsins nach H. Fleck. Die zu untersuchende Fleischware wird hinreichend zerkleinert und so lange mit Amylalkohol digeriert, als letzterer noch gefärbt abläuft. Die filtrierten Auszüge werden auf $^1/_{10}$ ihres Volums abdestilliert, der Destillationsrückstand im Wasserbade zur Verflüchtigung des Amylalkohols eingedampft und der fettige Rückstand in Petroläther gelöst. Die erhaltene rotbraune Lösung wird mit absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) geschüttelt. Hierbei schichtet sich der Petroläther mit dem Fett über die alkoholische Fuchsinlösung. Letztere wird so oft (4 bis 5 Mal) mit Petroläther ausgeschüttelt, bis dieser keinen Rückstand von gelöstem Fett mehr hinterlässt, sodann im Scheidetrichter vorsichtig abgezogen und mit überschüssiger Ammoniaklösung versetzt. Das sich abscheidende Ammonsulfat wird durch Filtration der Flüssigkeit entfernt und das entfärbte oder schwach gelblich gefärbte Filtrat in einer tarierten Platin- oder Glasschale zur Trockene verdunstet. Nach Fleck werden auf diese Weise 80—85 % des zur Färbung angewendeten Materials gewonnen.

2. Nachweis von Teerfarbstoffen überhaupt. Die zerkleinerte Substanz wird mit Äthyl- oder Amylalkohol ausgezogen. Ist die Lösung deutlich rot gefärbt, so ist Farbstoff verwendet worden. Die filtrierte Lösung versetzt man mit 10 ccm einer 10prozentigen Kaliumbisulfatlösung und kocht längere Zeit einen Wollfaden darin; färbt sich dieser rot, so ist die Anwesenheit eines Teerfarbstoffes erwiesen.

3. Nachweis von Karmin (Kochenillefarbstoff). Karmin findet wohl am häufigsten Verwendung zur Färbung von Würsten. Man entzieht es dem Fleisch durch Ammoniak und schlägt es durch Alaunlösung nieder.

H. Bremer ist der Ansicht, dass sich das Karmin nicht immer

[1] Nach den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln. I. Heft. Berlin, Julius Springer 1897.

durch Alkohol oder Amylalkohol oder Alkohol und Glycerin ausziehen lässt. Wohl aber gelingt die Lösung durch eine schwach angesäuerte Mischung von gleichen Teilen Glycerin und Wasser. Die gelbgefärbte Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak wieder carmoisinrot. Nach vorherigem Zusatz von Alaun lässt sich aus der Lösung das Karmin mit Ammoniak fällen.

Nachweis von rotem Sandelholzpulver und rotem Bolus in Schokolade.

Der Sandelholzfarbstoff löst sich in Kalilauge mit tiefroter Farbe. Man wird daher beim Behandeln des Schokoladen- oder Cacaopulvers unter dem Mikroskop mit Kalilauge an dem Auftreten tiefroter Färbungen einen Hinweis auf das Vorhandensein von Sandelholzpulver haben. Zwecks genauerer Feststellung dienen dann die mikroskopisch zu analysierenden Strukturelemente des Sandelholzes.

Roter Bolus verrät sich durch den wesentlich erhöhten Aschengehalt des Cacaos und durch die rote Farbe der Asche.

Nachweis von Pikrinsäure (Trinitrophenol), Dinitrokresol u. s. w. in Nudeln und Maccaroni.

Nach Fleck. Man extrahiert mit Alkohol, verdampft das Filtrat und kostet den Rückstand vorsichtig. Pikrinsäure schmeckt bitter. Man erwärmt den Rückstand mit einigen ccm 10prozentiger reiner Salzsäure. Hierbei wird Pikrinsäure sogleich entfärbt, Dinitrokresol hingegen erst nach einigen Minuten. Nach dem Erkalten legt man ein Stückchen Zink in die Schale und lässt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen. Innerhalb zwei Stunden spätestens hat sich bei Anwesenheit von Pikrinsäure der Inhalt des Schälchens schön blau gefärbt, bei Gegenwart von Dinitrokresol hellblutrot.

Coreil verfährt zum Nachweis gelber Farbstoffe in Mehlpräparaten, wie folgt:

Der Farbstoff wird mit Alkohol ausgezogen und mit einem Teil der Lösung Wolle gefärbt. Den Rest dampft man auf dem Wasserbade ein und versetzt den Rückstand mit etwas konzentrierter Schwefelsäure. Entsteht hierbei eine blaue Färbung (die schnell vorübergeht), so liegt Safranfärbung vor. Ist die blaue Färbung

beständig, so kann es sich um Orleansfarbstoff handeln. Erscheint die Farbe rot, violettrot oder braungelb, so liegt Tropäolin vor. Tritt auf Zusatz von Schwefelsäure keine Färbung ein, so kann es sich um Kurkuma, Pikrinsäure, Martiusgelb handeln. Zum Nachweis von Kurkumafarbstoff versetzt man den Rückstand mit Alkali oder mit Borsäure (Braunfärbung). Pikrinsäure wird nach obiger Methode erkannt.

Nachweis sog. Teerfarbstoffe in Rotwein.

Nach den Bestimmungen des Bundesrats vom 25. Juni 1896 sollen Rotweine stets auf Teerfarbstoffe und auf ihr Verhalten gegen Bleiessig geprüft werden. Ferner ist in dem Wein ein mit Alaun und Natriumacetat gebeizter Wollfaden zu kochen und das Verhalten des auf der Wollfaser niedergeschlagenen Farbstoffes gegen Reagenzien zu prüfen.

In dem Folgenden ist bei der Prüfung des Rotweines auf fremde Farbstoffe auf die dieses Gebiet betreffenden sichtenden Arbeiten A. Hasterlik's Bezug genommen worden.

Vergl. auch K. Windisch: Die chem. Untersuchung und Beurteilung des Weines. Berlin, Julius Springer. 1896.

a) Die sog. Wollprobe Arata's zur Prüfung auf Teerfarbstoffe. Man lässt 50 bis 100 ccm Rotwein 10 Minuten lang mit 5 bis 10 ccm einer 10prozentigen Kaliumsulfatlösung und 3 bis 4 Fäden weisser Wolle, die mit Alaun und Natriumacetat gebeizt ist, in einer Porzellanschale oder einem Becherglase kochen. Die Wolle wird sodann herausgenommen und mit Wasser abgespült. Sie ist rot gefärbt, wenn der Wein einen Teerfarbstoff enthält. Zwar färbt auch Natur-Rotwein die Wolle schwach rot, doch ist diese Färbung bei weitem nicht so stark, wie die durch die Anwesenheit selbst sehr kleiner Mengen Farbstoff bewirkte.

Man behandelt die ausgewaschene Wolle nunmehr mit Ammoniak. Bleibt die rote Farbe der Wolle bestehen oder schlägt die Farbe in gelb um, das nach dem Auswaschen des Ammoniaks mit Wasser wieder in Rot übergeht, so enthält der Wein einen Teerfarbstoff. Sind Teerfarbstoffe abwesend, so wandelt sich die schwachrote Farbe der Wolle bei der Behandlung mit Ammoniak in ein schmutziges, grünliches Weiss um.

b) Bleiessigprobe. 20 ccm Rotwein werden mit 10 ccm Bleiessig versetzt, die Mischung schwach erwärmt, gut umgeschüttelt

und die Flüssigkeit abfiltriert. Ein rotgefärbtes Filtrat ruft den Verdacht hervor, dass dem Wein Teerfarbstoffe zugesetzt sind. Allerdings geben auch sehr rot gefärbte südländische Weine ein gefärbtes Filtrat. In diesem Falle schüttelt man dieses mit Amylalkohol aus, wie unten angegeben.

c) Ausschütteln des Rotweines mit Äther vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak. Man schüttelt 100 ccm Wein mit 30 ccm Äther in einem mit Glasstopfen versehenen Glascylinder von ca. 150 ccm Inhalt; andere 100 ccm Wein schüttelt man nach Zusatz von 5 ccm Ammoniak mit 30 ccm Äther aus. Man hebt mit einer Pipette 20 ccm der ätherischen Schichten klar ab und verdampft den Äther in einem Porzellanschälchen über einem 5 cm langen Faden weisser Wolle. Die ätherische Lösung darf nicht filtriert werden, weil kleine Mengen Fuchsin vom Filter zurückgehalten werden können. Ist nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges des mit Ammoniak versetzten Weines der Wollfaden rot gefärbt, so enthält der Wein Teerfarbstoffe. Bei dem reinen Rotwein wird der Wollfaden durch den ätherischen Verdunstungsrückstand bräunlich missfarben gefärbt.

Nach Hasterlik lassen sich auf diese Weise Fuchsin, Safranin und Chrysoïdin nachweisen. Nicht gefärbt wird die Wolle durch Säurefuchsin (rosanilinsulfosaures Natrium) und zahlreiche Azofarbstoffe.

d) Ausschütteln des Rotweines mit Amylalkohol vor und nach dem Übersättigen mit Ammoniak und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure.

Man schüttelt zu dem Zweck je 100 ccm des ursprünglichen und des mit Ammoniak, bez. Schwefelsäure versetzten Rotweines mit je 30 ccm Amylalkohol in mit Glasstopfen versehenen Glascylindern. Um die Trennung der beiden Schichten zu beschleunigen, empfiehlt sich das Gemisch zu zentrifugieren.

1) Ist der amylalkoholische Auszug des mit Ammoniak übersättigten Rotweines rot gefärbt, so sind Teerfarbstoffe vorhanden. Den Farbstoff prüft man näher auf sein Verhalten gegen Ammoniak und konzentrierte Schwefelsäure, dampft die Farbstofflösung ab und untersucht den Rückstand auf die einzelnen Farbstoffe.

2) Wenn der amylalkoholische Auszug des ursprünglichen Weines rot gefärbt ist, so kann es sich um Teerfarbstoffe handeln. Es ist aber zu berücksichtigen, dass auch viele junge und farbstoffreiche reine Rotweine dasselbe Verhalten zeigen. Das aus

echtem Rotweinfarbstoff resultierende Rot des amylalkoholischen Auszuges geht aber beim Schütteln mit Ammoniak in Blau, Blaugrün oder Grün über, während das Rot der Teerfarbstoffe hierdurch nicht verändert wird.

3) Den amylalkoholischen Auszug des mit Schwefelsäure angesäuerten Rotweines schüttelt man mit Wasser aus und prüft die wässerige Lösung mit Ammoniak wie unter 2) angegeben, auf Teerfarbstoffe.

e) Schütteln des Rotweines mit gelbem Quecksilberoxyd nach Cazeneuve. 10 ccm Rotwein werden in der Kälte mit 0,2 g gelbem Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt und nach dem Absetzen durch ein 3 bis 4faches angefeuchtetes Filter filtriert. 10 ccm einer zweiten Probe Rotwein behandelt man nach einmaligem Aufkochen in gleicher Weise. Ist das Filtrat trübe und grau, so hat man nicht lange genug geschüttelt oder das Quecksilberoxyd nicht genügend sich absetzen lassen. Man muss daher den Versuch wiederholen.

Ein klares, aber gefärbtes Filtrat beweist die Anwesenheit von Teerfarbstoff. Ist das Filtrat farblos, so können trotzdem fremde Farbstoffe vorliegen, die mit dem Weinfarbstoff niedergeschlagen wurden. Hierzu gehören: Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Diphenylaminblau und einige andere.

Einige Farbstoffe werden auch vom Quecksilberoxyd zum Teil zurückgehalten und gehen deshalb, wenn sie nur in geringer Menge angewendet wurden, nicht in das Filtrat über. Hierzu gehören: Safranin, Chrysoïdin, Methyleosin, Rot I, Rot *NN*, Ponceau *RR*.

In das Filtrat werden übergeführt: Säurefuchsin, Bordeauxrot *B*, Roccellinrot, Purpurrot, Croceïn *BBB*, Ponceau *RB*, Orange *RRR,BRR*, Orange II, Tropäolin *M*, Tropäolin II, Congorot, Amaranthrot, Orseilleextrakt I, 2*B*, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur.

Nachweis von Pflanzenfarbstoffen in Rotwein.

Nachweis von Kermesfarbstoff. Dieser wird aus den Beeren der Phytolacca decandra gewonnen.

a) Nachweis durch Behandeln mit Bleiessig. Man versetzt 20 ccm Rotwein mit 5 ccm Bleiessig. Ist Kermesfarbstoff vorhanden, so entsteht ein rotvioletter Niederschlag. Bei reinem

Rotwein tritt ein schiefergrauer, blaugrauer oder grüner Niederschlag ein.

b) Nachweis durch Behandeln mit Alaun und Natriumkarbonat nach Macagno und Heise. Man versetzt 20 ccm Wein mit 10 ccm einer 10prozentigen Kalialaunlösung und hierauf mit so viel 10prozentiger Sodalösung, dass die Mischung neutral oder nur ganz schwach alkalisch reagiert. Hierzu sind ca. 10 ccm der Sodalösung erforderlich. Nach dem Schütteln filtriert man. Ist Kermesfarbstoff zugegen, so ist das Filtrat rot gefärbt. Die Farbstoffe des Weines, der Malve, der Heidelbeere, Kochenille werden durch Alaun und Natriumkarbonatlösung vollständig gefällt, wenn die Mischung neutral oder ganz schwach alkalisch ist. Ist sie sauer, so wird auch bei den soeben genannten Farbstoffen ein allerdings nur wenig gefärbtes Filtrat erhalten. Ähnlich dem Kermesfarbstoff verhält sich nur der Farbstoff der roten Rübe.

Mit dem rot gefärbten Filtrat kann man auch folgende Reaktionen anstellen:

1. Durch Zusatz von Kalilauge verändert sich die Farbe in Gelb.

2. Beim Versetzen der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit bleibt die rote Farbe bestehen.

3) Schüttelt man das Filtrat mit Amylalkohol, so bleibt der Amylalkohol ungefärbt.

Alle anderen Farbstoffe sind neben Rotweinfarbstoff weder auf chemischem, noch auf optischem Wege zur Zeit mit Sicherheit nachzuweisen. Das bezieht sich besonders auf den Heidelbeerfarbstoff, welcher mit dem Rotweinfarbstoff wahrscheinlich identisch ist.

Übungsbeispiele.

1. **Ein Stück Cervelatwurst** ist zu tränken
   a) mit einer schwachen Fuchsinlösung,
   b) mit einer schwachen Karminlösung.

2. **Cacaopulver, mit rotem Bolus gemischt,** ist zu analysieren.

3. **Cacaopulver wird mit rotem Sandelholzpulver versetzt.** Der Nachweis des letzteren ist auf mikrochemischem Wege zu führen.

4. **Nudeln,** mit einer Lösung von Pikrinsäure oder Dinitrokresol getränkt, sind auf den Farbstoff zu prüfen.

5. **Mit Teerfarbstoffen versetzter Rotwein** ist auf fremden Farbstoff zu prüfen.

6. **Mit Kermesbeerenfarbstoff versetzter Rotwein** ist auf die Verfälschung zu prüfen.

XVIII. Gerbstoffbestimmung.

Die Bestimmung des Gerbstoffes wird bei der Beurteilung des Weines, Thees und Kaffees zuweilen für nötig erachtet. Die hierfür in Anwendung kommenden Methoden besitzen jedoch nur eine geringe Genauigkeit. Zur Schätzung des Gerbstoffgehaltes im Weine hat der Bundesrat ein Verfahren vorgeschrieben, welches in Folgendem besteht:

In 100 ccm von Kohlensäure befreitem Weine werden die freien Säuren mit einer titrierten Alkalilösung bis auf 0,5 g in 100 ccm Wein abgestumpft, sofern die Bestimmung der Gesamtsäure einen höheren Betrag ergeben hat. Nach Zugabe von 1 ccm einer 40 prozentigen Natriumacetatlösung lässt man eine 10 prozentige Ferrichloridlösung tropfenweise so lange hinzufliessen, bis kein Niederschlag mehr entsteht. 1 Tropfen der 10 prozentigen Ferrichloridlösung genügt zur Ausfällung von 0,05 g Gerbstoff.

Zwecks quantitativer Bestimmung des Gerbstoffes im Wein wird zur Zeit vorzugsweise das Oxydationsverfahren von Neubauer-Löwenthal benutzt. Dasselbe beruht darauf, dass man eine Kaliumpermanganatlösung, deren Wirkungswert gegen $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure festgestellt ist, auf die Gerbstofflösung bei Gegenwart von Schwefelsäure einwirken lässt. Der Wein enthält jedoch ausser Gerbstoff noch andere Kaliumpermanganat reduzierende Substanzen, z. B. Farbstoffe, Alkohole, Ester u. s. w. Diese müssen auf geeignete Weise von dem Gerbstoff getrennt werden, damit sie nicht mit zur Bestimmung gelangen. Man bereitet den Wein zur Gerbstoffbestimmung in der Weise vor, dass man ihn zunächst auf $^1/_3$ eindampft, mit Wasser wieder auf das ursprüngliche Volum auffüllt und die Reduktionsfähigkeit dieser Flüssigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung prüft. Hierauf scheidet man durch Behandeln eines anderen Teiles der Flüssigkeit mit Tierkohle Gerbstoff und Farbstoff ab und prüft das Filtrat ebenfalls auf seine Reduktionsfähigkeit gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung. Nimmt man die Differenz der ersten und

zweiten Titration, so bezieht sich diese Differenz auf Gerbstoff und Farbstoff. Als Indikator bei dieser Titration benutzt man eine wässerige Lösung von Indigokarmin (indigodisulfosaurem Alkali). Dieses wird durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung gleichfalls in der Kälte oxydiert und entfärbt, jedoch erst, nachdem die oxydierbaren Bestandteile des entgeisteten Weines ihre Reduktionswirkung beendet haben.

Zur Ausführung des Neubauer-Löwenthal'schen Verfahrens sind folgende Lösungen erforderlich:

1. Kaliumpermanganatlösung. Man löst 1,333 g krystallisiertes Kaliumpermanganat mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit.

2. Indigokarminlösung. 30 g des teigförmigen Indigokarmins werden in Wasser gelöst, die Lösung wird aufgefüllt und filtriert. Um diese Lösung vor dem Verderben zu schützen, füllt man sie in Glasflaschen von 100 ccm ab, die man mit durch Bindfaden verschnürten Korken verschliesst und bei 70° C. im Wasserbade sterilisiert.

3. $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure. Man löst 6,3 g krystallisierte Oxalsäure $\left(\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H_2\,O\right)$ in Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit.

4. Verdünnte Schwefelsäure. 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure wird nach und nach in 4 Teile Wasser eingetragen.

5. Tanninlösung. Man löst 2 g Tannin mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit.

Zur Einstellung der Kaliumpermanganatlösung erwärmt man 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure und 10 ccm verdünnte Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit 80 ccm Wasser auf ca. 60° und lässt aus einer Glashahnbürette so lange Kaliumpermanganatlösung hinzufliessen, bis eine Rotfärbung bestehen bleibt. Hierzu sind gegen 24 ccm Kaliumpermanganatlösung erforderlich. Der Stand wird notiert.

Zur Titerstellung der Indigokarminlösung werden 20 ccm dieser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure auf $^3/_4$ Liter mit Wasser verdünnt und tropfenweise mit der Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die blaue Farbe durch eine grüne in eine rein gelbe übergegangen ist.

Hierauf stellt man den Titer der Kaliumpermanganatlösung gegen die Tanninlösung ein: 20 ccm der Indigokarminlösung und 10 ccm obiger Tanninlösung verdünnt man unter Zusatz von 10 ccm

verdünnter Schwefelsäure mit Wasser auf ³/₄ Liter Flüssigkeit und titriert, wie vorher. Von den verbrauchten ccm Kaliumpermanganatlösung zieht man die Anzahl ccm ab, welche die Indigokarminlösung allein zur Entfärbung erforderte, und ermittelt so die Menge Kaliumpermanganatlösung, welche zur Oxydation von 10 ccm Tanninlösung = 0,02 g Tannin notwendig sind.

Zur Bestimmung des Gerb- und Farbstoffes im Wein verfährt man nach Erledigung der vorstehenden Prüfungen, wie folgt:

a. Bestimmung der gesamten oxydierbaren Bestandteile des entgeisteten Weines.

100 ccm des Weines dampft man in einer Porzellanschale bei 70—80° C. auf dem Wasserbade bis auf ca. 35 ccm Flüssigkeit ein und verdünnt diese in einem Masskölbchen mit Wasser auf 100 ccm.

Hiervon versetzt man 10 ccm mit 20 ccm Indigokarminlösung, verdünnt in einer grossen Porzellanschale mit 1 Liter Wasser und fügt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nach sorgfältiger Durchmischung der Flüssigkeit mit einem Glasstabe lässt man von der Kaliumpermanganatlösung tropfenweise hinzufliessen, bis die blaue Farbe durch eine grüne hindurch in eine rein gelbe übergegangen ist.

b. Bestimmung der ausser dem Gerb- und Farbstoff im Wein enthaltenen oxydierbaren Stoffe.

10 ccm des entgeisteten Weines versetzt man in einem Porzellanschälchen mit Wasser und 2 bis 3 g fein gepulverter, gereinigter (mit Salzsäure ausgekochter, ausgewaschener, geglühter und in Wasser aufbewahrter) Tierkohle und erwärmt. Hierauf filtriert man, wäscht das Filter mit so viel Wasser aus, dass das Filtrat insgesamt 1 Liter beträgt, und titriert nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung, wie vorher.

Zieht man die so erhaltene Anzahl ccm der Kaliumpermanganatlösung von der nach *a* verbrauchten Anzahl ccm ab, so bezieht sich die Differenz auf die vom Gerbstoff und Farbstoff reduzierte Menge Kaliumpermanganatlösung. Da man den Wirkungswert dieser vorher gegen Tannin eingestellt hat, so hat man nur nötig, um den Prozentgehalt des Weines an Gerbstoff und Farbstoff zu ermitteln, den gefundenen Wert mit 10 zu multiplizieren.

Nach Neubauer ist zur Oxydation von 0,04157 g Gerbstoff so viel Kaliumpermanganat erforderlich als durch 10 ccm ¹/₁₀ Nor-

mal-Oxalsäure reduziert wird. Zur Berechnung des Gerb- und Farbstoffes kann man sich daher nach Neubauer folgender Formel bedienen:

$$x = \frac{0{,}4157(b-c)}{a},$$

worin bedeuten: a die Anzahl ccm Kaliumpermanganatlösung, welche zur Oxydation von 10 ccm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure erforderlich sind, b die Anzahl ccm Kaliumpermanganatlösung, welche durch 10 ccm des entgeisteten Weines + 20 ccm Indigokarminlösung und c die Anzahl ccm Kaliumpermanganatlösung, welche durch 10 ccm des entgeisteten und durch Tierkohle von Gerb- und Farbstoff befreiten Weines + 20 ccm Indigokarminlösung entfärbt wurden.

XIX. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Um Nahrungsmittel vor dem Verderben zu schützen, werden sie nicht gar selten mit chemischen Stoffen versetzt, deren Desinfektionskraft die Fäulnis hindert, bez. zurückhält. Oft aber sucht man auch bereits im Verderben begriffene und daher für den Organismus schädliche Nahrungsmittel durch Beifügung von Konservierungsmitteln derartig zu verändern, dass der wahre Zustand solcher Nahrungsmittel maskiert und der Käufer solcher Ware über den Wert derselben getäuscht wird. Im Säuern begriffene Milch wird mit Soda versetzt, um die Säure abzustumpfen und mit Salicylsäure oder Benzoësäure versehen, um der Thätigkeit des Bacillus acidi lactici in seiner zuckerzersetzenden Wirkung Einhalt zu thun. Fleisch, das einen fauligen Geruch angenommen, wird mit schwefligsaurem Natrium oder Kaliumpermanganatlösung oder Formaldehyd haltendem Wasser abgewaschen, Bier und Wein erfahren zwecks Konservierung Zusätze von Salicylsäure oder Saccharin u. s. w.

Die Anwendung derartiger Konservierungsmittel ist auf jeden Fall zu beanstanden, da die Gegenwart solcher Körper Täuschungen über den wahren Wert einer Ware hervorrufen kann.

Die Art des Nachweises und der Abscheidung von Konservierungsmitteln aus den einzelnen Nahrungs- und Genussmitteln richtet sich nach der Natur der letzteren, dann aber auch nach der Art des betreffenden Konservierungsmittels selbst.

In nachfolgenden Übungsbeispielen sind die Abscheidung und der Nachweis einiger Konservierungsmittel näher erörtert.

Übungsbeispiele:

1. Nachweis von Borsäure in Milch. Vergl. Aschenbestimmung. Übungsbeispiel 5. Seite 46.

2. Bestimmung von schwefliger Säure im Wein. Man stellt sich einen Wein her, in welchem 0,15 g Natriumsulfit ($SO_3 Na_2$ + 7 H_2O) auf 100 ccm gelöst werden. Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung.[1] Ein Destillierkolben von 400 ccm Inhalt wird mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebig'schen Kühler; an diesen schliesst sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Péligot'sche Röhre) (s. Abb. 67). Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt in die Péligot'sche Röhre 50 ccm Jodlösung (dargestellt durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7,5 g Jodkalium in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und lässt 100 ccm des obigen Weingemisches in den Kolben fliessen, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen. Nachdem noch 5 g sirupdicke Phosphorsäure zugegeben sind, erhitzt man den Wein vorsichtig und destilliert ihn, unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure, zur Hälfte ab.

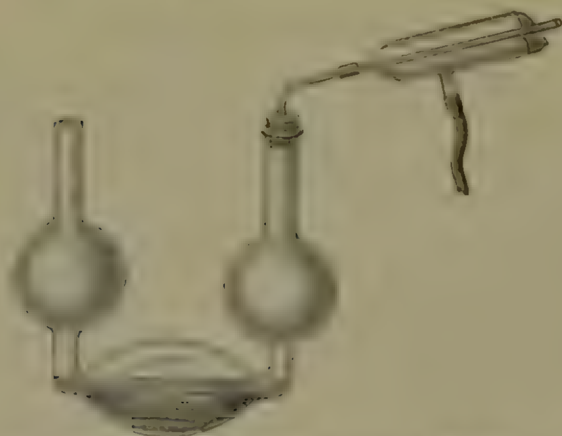


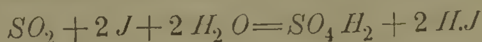
Abb. 67. Péligot'sche Röhre zum Auffangen der schwefligen Säure in Jodlösung.

Man bringt hierauf die Jodlösung, die noch braun gefärbt sein muss, in ein Becherglas, spült die Péligot'sche Röhre gut mit Wasser aus, setzt etwas Salzsäure hinzu, erhitzt das Ganze kurze Zeit und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird auf einem aschefreien Filter gesammelt und nach bekannter Methode zur Wägung gebracht.

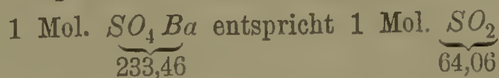
---

1) Vergl. Karl Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines. S. 133. Berlin, Verlag von Julius Springer 1896.

Durch die Jodlösung wird die in die Péligot'sche Röhre übergeführte schweflige Säure oxydiert im Sinne folgender Gleichung:



$$SO_2 + 2\,J + 2\,H_2\,O = SO_4\,H_2 + 2\,HJ$$



$$1 \text{ Mol. } \underbrace{SO_4\,Ba}_{233,46} \text{ entspricht } 1 \text{ Mol. } \underbrace{SO_2}_{64,06}$$

In 0,15 g krystallisiertem Natriumsulfit sind ca. 0,038 g SO_2 enthalten. Es würden demnach ca. 0,138 g $SO_4\,Ba$ zur Wägung gelangen.

3. Nachweis von Fluor in Bier nach W. Windisch.[1]) Hierzu wird ein mit einer löslichen Fluorverbindung (Fluorammonium) in geringer Menge versetztes Bier verwendet. In der Brauerei benutzt man das Fluorammonium u. a. als Zusatz zum Bier zur Haltbarmachung desselben in Mengen von $\frac{1}{2}$—2 g auf 1 Hektoliter. Zum Nachweis erhitzt man je nach der Menge des nachzuweisenden Fluors 100 ccm bis mehrere Liter des entkohlensäuerten Bieres zum Sieden und versetzt mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion. Der entstehende voluminöse Niederschlag, der sich schnell absetzt, enthält die grösste Menge Fluor. Man hebert die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit ab und erhitzt jenen bis zum Kochen, worauf durch einen Leinwandlappen filtriert wird. Man presst alsdann den feuchten Niederschlag in dem zusammengefalteten Leinwandlappen zwischen Filtrierpapier ab, kratzt mit einem Messer ab, bringt in einen Platintiegel, trocknet mit kleiner Flamme und glüht. Nach dem Erkalten pulvert man den Rückstand im Tiegel, durchfeuchtet mit 3 Tropfen Wasser und versetzt mit 1 ccm konz. Schwefelsäure. Sofort nach dem Zusatze der Schwefelsäure wird der behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellte Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt, das auf der Unterseite mit einer dünnen Wachsschicht überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhindern, wird in das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt.

An der Ätzwirkung der vom Wachse nicht bedeckten, also freiliegenden Schriftstellen des Glases erkennt man das Vorhandensein von Fluor.

4. Nachweis von Formaldehyd.[2]) Von Flüssigkeiten unterwirft man 100 ccm der Destillation und fängt 20—25 ccm Destillat auf. Feste Körper werden zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgezogen; von den vereinigten Auszügen destilliert man etwa $\frac{1}{4}$ Raumteil ab. In dem Destillate weist man sodann den Formaldehyd nach:

a) 10 ccm des Destillates werden mit 2 Tropfen einer ammoniakalischen Silberlösung (erhalten durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm) versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln

---

1) Wochenschr. f. Brauerei. 1896. Bd. 13. S. 449.

2) Siehe „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln". I. Heft. Verlag von Julius Springer. Berlin 1897.

entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung, bez. Ausscheidung.

b) 1 Tropfen des Destillates wird mit 1 Tropfen Ammoniak auf einem Objektträger verdampft, wobei charakteristische Krystalle von Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ hinterbleiben. Diese Verbindung giebt mit Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und zahlreichen anderen Substanzen charakteristisch krystallisierende Doppelverbindungen u. s. w., die man unter dem Mikroskop betrachtet (Vergleiche Romijn, Pharm. Ztg. 1895. Bd. 40 S. 407).

c) Mit Peptonlösung und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zeigt das Formaldehyd enthaltende Destillat eine Blaufärbung (Droop Richmond und Kidgell Boseley, Analyst 1895, Bd. 20 S. 154).

d) Versetzt man das Destillat mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, so färbt es sich bei Gegenwart von Formaldehyd rot.

5. Nachweis von Salicylsäure in Fleisch. Ein Stückchen Cervelatwurst ist mit 0,01 g Salicylsäure zu durchkneten und diese nachzuweisen.

Man extrahiert die Masse mit 50 prozentigem Alkohol und dampft die alkoholische Lösung mit etwas Kalkmilch auf dem Wasserbade zur Trokene. Den Rückstand rührt man mit wenig verdünnter Schwefelsäure an, so dass diese im Überschuss ist, und schüttelt die Masse mit Äther aus. Nach vorsichtigem Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade nimmt man den Rückstand mit warmem Wasser auf. Auf Zusatz eines Tropfens einer sehr verdünnten (noch schwach gelb gefärbten) Ferrichloridlösung entsteht eine Violettfärbung.

6. Nachweis von Salicylsäure in Milch. Nach Girard. 0,05 g Salicylsäure werden in 100 ccm Milch gelöst.

100 ccm der Milch und 100 ccm Wasser von 60° C. werden mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand mit Ferrichloridlösung auf Salicylsäure geprüft.

7. Nachweis von Benzoësäure in Milch. Nach E. Meissl. 0,05 g Benzoësäure werden in 200 ccm Milch gelöst.

Die Milch wird mit einigen Tropfen Kalkwasser alkalisch gemacht, auf ein Viertel eingedunstet und unter Zusatz von etwas Gypspulver zur Trockene verdampft. Die trockene, fein gepulverte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure im Überschuss angefeuchtet und 3 bis 4 mal mit 50 prozentigem Alkohol kalt extrahiert. Die vereinigten sauren alkoholischen Auszüge werden mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dieser Rückstand wird abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten die Benzoësäure. Man erkennt sie in der neutralen, wässerigen Lösung durch Zusatz von einem Tropfen Natriumacetat und neutraler Ferrichloridlösung an dem auftretenden rötlichen Niederschlag von Ferribenzoat.

8. **Nachweis von Natriumbikarbonat, bez. Natriumkarbonat in der Milch.** Nach A. Hilger.

Man löst in 100 ccm Milch 0,1 g Natriumkarbonat.

50 ccm dieser Milch werden mit der fünffachen Wassermenge verdünnt und erhitzt, mit wenig Alkohol zum Gerinnen gebracht und filtriert. Das auf die Hälfte eingeengte Filtrat lässt an der alkalischen Reaktion die Gegenwart von Alkalikarbonat erkennen.

Man kann übrigens die alkalische Reaktion ebenso gut an der Milch selbst feststellen.

Auch durch die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Milchasche kann der Nachweis eines Zusatzes von Natriumkarbonat geführt werden.

9. **Nachweis von Saccharin in Wein.**[1]) Man löst 0,03 g Saccharin (500 mal so süss wie Zucker) in 200 ccm Wein (oder einem alkoholisch-wässerigen Kunstprodukt) auf. Zum Nachweis des zugesetzten Süssstoffes verdampft man 100 ccm dieses Weines unter Zusatz von ausgewaschenem groben Sand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1 bis 2 ccm einer 30 prozentigen Phosphorsäurelösung und zieht ihn unter beständigem Auflockern mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther bei mässiger Wärme aus. Man filtriert die Auszüge durch gereinigten Asbest in einen Kolben und führt mit dem Ausziehen fort, bis man 200 bis 250 ccm Filtrat erhalten hat. Hierauf destilliert man den grössten Teil der Äther-Petroleumäthermischung im Wasserbade ab, führt die rückständige Lösung aus dem Kolben in eine Porzellanschale über, spült den Kolben mit Äther gut nach, verjagt dann Äther und Petroleumäther völlig und nimmt den Rückstand mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat auf.

Man filtriert die Lösung in eine Platinschale, verdampft zur Trockene, mischt den Trockenrückstand mit der 4 bis 5 fachen Menge festem sulfatfreien Natriumkarbonat und trägt dieses Gemisch allmählich in schmelzenden sulfatfreien Kalisalpeter ein. Man löst die weisse Schmelze in Wasser, säuert sie vorsichtig (mit aufgelegtem Uhrglase) in einem Becherglase mit Salzsäure an, fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus und bringt das Baryumsulfat nach dem Trocknen und Glühen zum Wägen.

Das Saccharin oder Benzoësäuresulfinid $C_6H_4{<}{}^{SO_2}_{CO}{>}NH$ wird durch die oxydierende Wirkung des Kalisalpeters bei Gegenwart von Natriumkarbonat zersetzt, indem der Sulfonrest zu Schwefelsäure, bez. Sulfat oxydiert wird.

Es entspricht daher 1 Mol. $\underbrace{SO_4Ba}_{233,46}$ 1 Mol. $\underbrace{C_6H_4{<}{}^{SO_2}_{CO}{>}NH}_{183,15}$

Aus 0,03 g Saccharin werden ca. 0,038g SO_4Ba erhalten.

1) Vorschriften des Bundesrats für die chemische Untersuchung des Weines vom 25. Juni 1896.

B. Besonderer Teil.

I. Milch.

A. Zusammensetzung.

Die Milch ist eine in dickeren Schichten weisse, in dünnen Schichten bläulich opalisierende, opake Flüssigkeit von mildem, süsslichem Geschmack und amphoterer, d. h. sowohl schwach saurer wie schwach alkalischer Reaktion (Soxhlet).

Die Milch sämtlicher Säuger ist im wesentlichen gleich zusammengesetzt. Sie stellt eine Emulsion dar und enthält als Hauptbestandteile:

Wasser, Eiweissstoffe (Caseïn, Albumin, Laktoproteïn), Milchfett, Milchzucker, Mineralstoffe.

Das Fett ist in der Milch in Form mikroskopisch kleiner Tröpfchen (Milchkügelchen) vorhanden, welche bei Frauenmilch einen Durchmesser von 0,001—0,02 mm, bei Kuhmilch 0,0016 bis 0,01 mm besitzen.

In den nachfolgenden Ausführungen ist unter Milch „Kuhmilch" verstanden, die einen wichtigen Handelsartikel bildet, und mit deren Prüfung der Nahrungsmittelchemiker sich vorwiegend zu beschäftigen hat.

Der Gehalt der Kuhmilch an den genannten Bestandteilen ist gewissen Schwankungen unterworfen, die abhängig sind:[1])

1) von dem mehr oder weniger vollständigen Ausmelken des Euters;
2) von der verschiedenen Tageszeit, wann das Melken vorgenommen wurde. Man unterscheidet Morgen-, Mittag-

1) Vergl. „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genussmittel". I. Heft.

und Abendmilch. Die Morgenmilch enthält am wenigsten Fett. Der Fettgehalt der Abendmilch übertrifft den der Morgenmilch meist um ca. 1%, zuweilen auch um 1,5%.

3) von Änderungen in der Fütterung der Kühe;

4) von der Rasse der Kühe.

Veränderungen in der normalen Zusammensetzung der Milch können durch eine abnorme, bez. krankhafte Milchabsonderung bedingt sein. Eine solche ist die Kolostrum- oder Biestmilch, welche einige Tage nach dem Kalben ausgeschieden wird und an der gelblichen bis braungelben Farbe, sowie an der dickflüssigen und schleimigen Beschaffenheit erkennbar ist. Ferner die blutige Milch, die bei Erkrankung des Euters und auch der Nieren der Kuh vorkommt. Die blutige Milch scheidet das Blut bei ruhigem Stehen der Milch innerhalb kurzer Zeit am Boden ab. Auch die salzige oder rässe Milch, bei welcher Milchzucker und Phosphate erheblich zurücktreten, während der Kochsalzgehalt steigt, ist auf eine Eutererkrankung zurückzuführen. Das Entstehen der griesigen Milch ist durch ein Eintrocknen der Milch an der Zitzenwandung bedingt.

Sehr wichtige Veränderungen kann die Milch durch die Thätigkeit von Bakterien erleiden. Hierzu gehören die **blaue Milch,** verursacht durch Bacillus cyanogenus Hüppe, Bac. cyaneofluorescens Zangemeister, die **rote Milch,** verursacht durch Bac. prodigiosus, Sarcina rosea Menge, Saccharomyces ruber Demme, die **gelbe Milch,** verursacht durch Bac. synxanthus Schröter, die **schleimige** oder **fadenziehende** Milch, verursacht durch Coccus der schleimigen Milch Schmidt-Mülheim, Actinobacter der schleimigen Milch Duclaux, Bac. lactis viscosus Adametz, Micrococcus der schleimigen Milch Weigmann, die **bittere Milch,** verursacht durch Bac. lactis amari Weigmann und eine grosse Anzahl von Kartoffel- und Heubacillen, die **käsige Milch,** wahrscheinlich durch verschiedene neben den Säuerungsbakterien vorhandene Bakterien und Pilze verursacht, welche ein labartiges und ein peptonisierendes Ferment enthalten, und solche, welche Gasbildung verursachen. Die Milch säuert nicht in normaler Weise, sondern das Caseïn scheidet sich in grösseren Flocken und Klumpen ab. Ausserdem kennt man noch **seifige Milch, gärende** und **faulige** Milch, deren Entstehen ebenfalls auf die Thätigkeit niederer Pilze zurückgeführt werden muss.

Die mittlere chemische Zusammensetzung der Tages-

milch (Morgen-, Mittag- und Abendmilch gemischt) wird in den „Vereinbarungen“, wie folgt, angegeben:

	Mittel	Grenze der Schwankungen
Wasser	87,75%	86,0—89,5%
Fett	3,40 „	2,7— 4,3 „
Stickstoffsubstanz . . .	3,50 „	3,0— 4,0 „
Milchzucker	4,60 „	3,6— 5,5 „
Mineralbestandteile . .	0,75 „	0,6— 0,9 „

Dieser mittleren Zusammensetzung entspricht ein spezifisches Gewicht von 1,03165 bei 15° C.

Das Gewichtsverhältnis des Fettes zu den eiweissartigen Stoffen ist das von 100 : 103. Die Trockensubstanz, im Mittel 12,25% vom Milchgewicht, enthält bei einem spezifischen Gewicht von 1,333 im Mittel 27,75% Fett. Die fettfreie Trockensubstanz, im Mittel 8,85% vom Milchgewicht, hat für alle Sorten Kuhmilch das gleichbleibende spezifische Gewicht von annähernd 1,6 bei 15° C.

B. Untersuchung.

Die Milch muss vor Entnahme von Anteilen zwecks Prüfung gut durchgeschüttelt werden.

1. Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfolge erst einige Stunden nach dem Melken und geschehe nach den S. 7 angegebenen Methoden mit dem Pyknometer oder der Mohr'schen Wage.

2. Fettgehalt.

Die Bestimmung des Fettgehaltes einer Milch ist für die Beurteilung des Wertes und der Unverfälschtheit derselben von grösster Wichtigkeit. Da es oft darauf ankommt, z. B. bei der Marktkontrolle, schnell ein Urteil über die richtige Beschaffenheit einer Kuhmilch zu gewinnen, so ist man bemüht gewesen, Methoden zu ersinnen, welche gestatten, in kurzer Zeit den Fettgehalt einer Milch mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen. Wenngleich diese Methoden Anspruch auf wissenschaftlichen Wert nicht erheben können, so muss der angehende Nahrungsmittelchemiker doch auch mit ihnen bekannt gemacht werden, weil er in der Praxis mit ihnen in Berührung kommt. Diese sog. Schnell-

methoden pflegen nämlich an vielen Orten, wo eine polizeiliche Marktkontrolle der Milch eingerichtet ist, von polizeilichen Nichtchemikern ausgeführt zu werden und haben die Bedeutung einer vorläufigen Prüfung. Wenn der Ausfall dieser den Verdacht einer Fälschung der Milch nahe legt, wird meist erst dem Berufschemiker die Milch zwecks einer Fettbestimmung nach wissenschaftlich-exakten Methoden übergeben. Dort, wo die Kontrolle der Marktmilch allein in den Händen des wissenschaftlichen Nahrungsmittelchemikers liegt, sollte dieser nur die wissenschaftlich-exakten Methoden in Anwendung bringen.

Zu den Schnell-, bez. vorbereitenden Methoden der Fettbestimmung gehören:

a. die Prüfung des spezifischen Gewichtes mit der Quevenne'schen Senkwage oder mit dem Laktodensimeter nach Soxhlet;
b. die Fettbestimmung mit Marchand's Laktobutyrometer;
c. die Prüfung mit Feser's Laktoskop;
d. die Prüfung mit Chevallier's Cremometer.

Zu den wissenschaftlich-exakten Methoden werden gerechnet:

e. die gewichtsanalytische Bestimmung nach Soxhlet, bez. Adams;
f. die aräometrische Methode nach Soxhlet;
g. die Centrifugalmethode des Laktokrits;
h. die Bestimmung nach Schmid-Bondzynski.



Abb. 68. Quevenne'sche Senkwage.

a. Prüfung des spezifischen Gewichtes mit der Quevenne'schen Senkwage oder mit dem Laktodensimeter nach Soxhlet.

Die Quevenne'sche Senkwage (Abb. 68) ist ein Aräometer mit doppelt bezeichneter Skala. Die Graduierung umfasst die Zahlen von 14—46, welche dem spezifischen Gewicht 1,014—1,046 entsprechen. Der Teil, welcher rechts für nicht abgerahmte oder „volle“ Milch den 30. bis 33. Grad und links für abgerahmte Milch den 33. bis 37. Grad eingeklammert enthält, ist mit rein bezeichnet und besagt, dass für die entsprechenden Milchsorten ein Eintauchen

des Aräometers in die Milch innerhalb dieser Grade erfolgen muss, wenn es sich um ein unverfälschtes Produkt handelt. Über die erwähnten Grade hinaus finden sich auf der Skala mehrere Grade zusammengefasst und mit der Bezeichnung $^1/_{10}$—$^5/_{10}$ versehen. Diese Bezeichnung soll den der Milch zugesetzten Wassergehalt

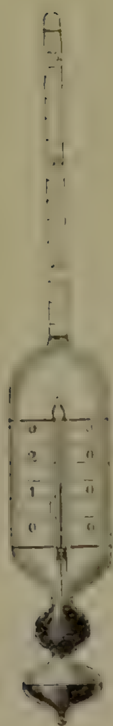


Abb. 69. Laktodensimeter nach Soxhlet mit Thermometer im Schwimmkörper.

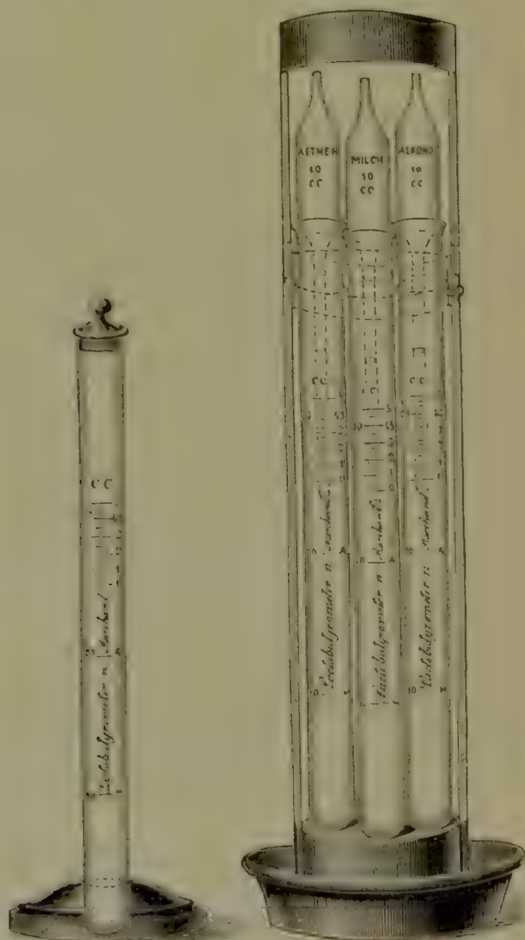


Abb. 70. Laktobutyrometer nach Marchand.

angeben, der ein entsprechend tieferes Einsenken der Spindel in die Flüssigkeit veranlasst.

Das Laktodensimeter nach Soxhlet (Abb. 69), dessen Skala die Grade 24—38, entsprechend einem spezifischen Gewicht von 1,024—1,038, enthält, gestattet zugleich die Temperatur, bei welcher die betreffende Milch gemessen wurde, abzulesen.

b. die Fettbestimmung mit dem Marchand'schen Laktobutyrometer.

Das Marchand'sche Laktobutyrometer (Abb. 70) besteht aus einem einseitig geschlossenen Glasrohr, das bei 10, 20 und 30 ccm je eine Marke trägt. Neben der 10 befindet sich ein *M*, weil bis zu dieser Marke das Rohr mit der zu prüfenden Milch gefüllt wird. Man giebt hierauf bis zur Marke *Ae* Äther und schüttelt die Milch mit diesem kräftig und so lange durch, bis sich der Äther nicht mehr von der Milch trennt, sondern mit dieser eine gleichmässige Emulsion bildet. Hierauf giebt man bis zur Marke *S* Weingeist vom spezifischen Gewicht 0,830—0,834, einem Alkoholgehalte von 91,2—90 Raumteilen oder 87,2—85,6 Gewichtsteilen in 100 Teilen entsprechend, und schüttelt kräftig um. Die Eiweissstoffe werden gefällt und sinken in flockigem Zustande zum grössten Teil zu Boden, während sich auf der wässerig-alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit eine Fett-Ätherschicht absondert, deren Volum durch die bei *S* befindlichen, in $^1/_{10}$ ccm geteilten Grade bei 17,5° abgelesen werden kann. Je grösser die Fett-Ätherschicht, desto fettreicher ist die geprüfte Milch.

B. Tollens und Fr. Schmidt haben eine Tabelle ausgearbeitet (siehe Tabelle 7 am Schluss des chemischen Teiles des Buches), welche die $^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung dem Fettgehalt einer Milch, auf 100 ccm derselben bezogen, gegenüberstellt.

c. Die Prüfung mit Feser's Laktoskop.

Die Einrichtung des Feser'schen Laktoskops (Abb. 71) beruht auf folgender Erwägung:

Je fettreicher eine Milch ist, desto undurchsichtiger ist sie. Durch Verdünnen mit Wasser wird die Undurchsichtigkeit verringert. Je mehr Wasser man daher zu einem bestimmten Volum Milch hinzuzufügen hat, um einen gewissen Grad der Durchsichtigkeit zu erreichen, desto fettreicher ist die betreffende Milch. Diese Thatsache ist von Feser nutzbar gemacht worden für die Fettbestimmung einer Milch. In einen weiteren, beiderseits offenen, graduierten Glascylinder (Abb. 71) ragt ein kleines, aus Milchglas gefertigtes und mit schwarzen Strichen versehenes, oben geschlossenes Cylinderchen hinein. Das letztere ist an eine Metallhülse befestigt, mit welcher die untere Öffnung des grossen

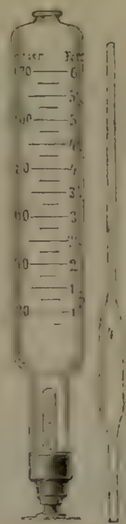


Abb. 71.
Feser's Laktoskop.

Glascylinders verschlossen werden kann. Füllt man durch die obere Öffnung des letzteren 4 ccm Milch in den Cylinder, so umhüllt die Milch das innere Cylinderchen, und die schwarzen Striche desselben sind weder bei auffallendem noch durchfallendem Lichte sichtbar. Fügt man nun Wasser hinzu und schüttelt um, so hellt sich die Flüssigkeit allmählich auf, bis die schwarzen Striche der Milchglasskala dann wieder sichtbar werden. Diesen Punkt wartet man ab und liest den Stand der Flüssigkeit an der Skala des äusseren Cylinders ab. Die rechts stehenden Zahlen geben den Fettgehalt der Milch an.

Es braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden, dass diese Bestimmungsmethode nur orientierenden Wert besitzt. Die individuelle Ansicht, wann der Durchsichtigkeitsgrad der Flüssigkeit als der gewünschte anzusehen ist, beeinflusst naturgemäss die Genauigkeit des Resultates.

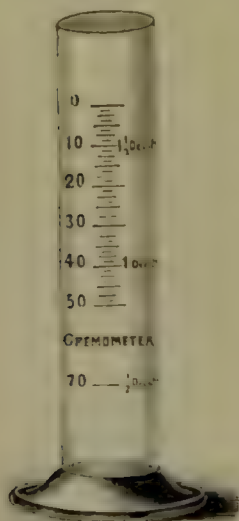


Abb. 72. Chevallier's Cremometer.

d. Die Prüfung mit Chevallier's Cremometer.

Man füllt in ein cylindrisches und graduiertes Gefäss (Abb. 72) bis zur oberen Teilmarke die gut durchgeschüttelte Milch und überlässt während 24 Stunden bei mittlerer Temperatur der Ruhe. Nach dieser Zeit sieht man in dem Cylinder die Rahmschicht durch eine Scheidungslinie von der unteren blauen Milch deutlich getrennt, so dass man an der Skala die Grösse dieser Schicht ablesen kann. Gute volle Milch soll eine Rahmschicht von 10—14%, halb abgerahmte Milch 6—8% ergeben.

e. Die gewichtsanalytische Bestimmung nach Soxhlet, bez. Adams.

Man trocknet 20 ccm Milch mit Sand und Gyps ein und extrahiert den Rückstand im Soxhlet-Apparat mit Äther. Siehe Übungsbeispiele S. 60 Nr. 5.

Nach Adams werden 10 bis 12 g Milch aus einer kleinen gewogenen und später zurückzuwägenden Spritzflasche auf einen horizontal ausgespannten 56 cm langen und 6,5 cm breiten, vorher mit Äther anhaltend extrahierten und getrockneten fettfreien

Filtrierpapierstreifen aufgespritzt. Nachdem der Streifen lufttrocken geworden, rollt man ihn leicht zusammen, umwickelt ihn mit einem feinen Platindraht, trocknet vorsichtig bei 100° C. und extrahiert ihn mit Äther in einem der für solche Extraktionen geeigneten Apparate (siehe S. 56 und folgende).

f. Die aräometrische Methode nach Soxhlet.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man aus der mit Kali-

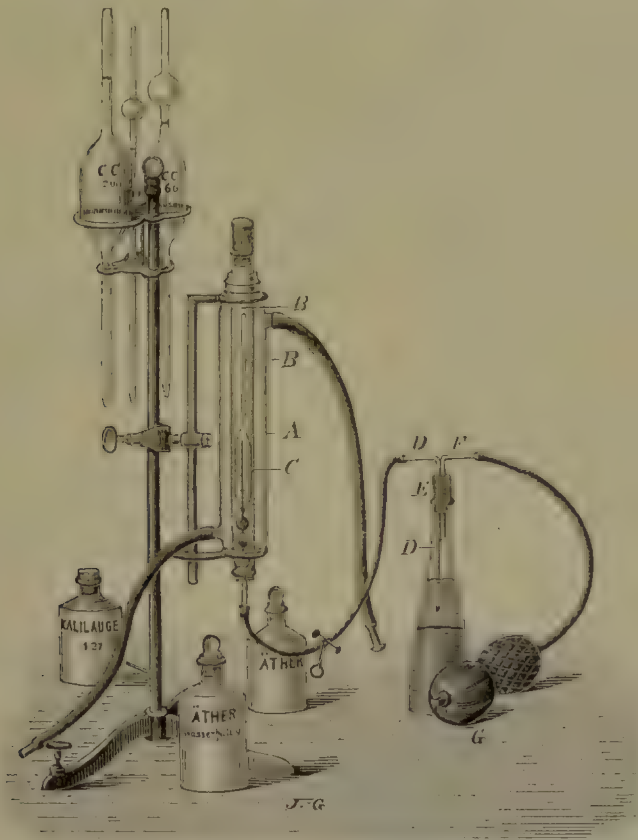


Abb. 73. Apparat zur aräometrischen Fettbestimmung nach Soxhlet, von Joh. Greiner in München konstruiert.

lauge versetzten Milch das Fett mit einer bestimmten Menge Äther ausschüttelt und das spezifische Gewicht dieser Ätherfettlösung feststellt. Zur Ausführung dieser Methode sind erforderlich:

α) Der Apparat für die Ausführung der Bestimmung des spezifischen Gewichtes mit den beigegebenen Pipetten zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Äther, sowie einigen Schüttelflaschen (Abb. 73).

β) Eine zum Abmessen mit Wasser gesättigten Äthers bestimmte, 60 ccm fassende Pipette (Abb. 74), bei deren Gebrauch ein Verdunsten von Äther ausgeschlossen ist. Die Konstruktion der Ätherpipette ist aus der Abbildung ersichtlich. An Stelle dieser Ätherpipette wird jedoch meist eine gewöhnliche, im Halse zu einer Kugel aufgeblasene Pipette von 60 ccm Inhalt verwendet (Abb. 73).

γ) Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26—1,27 (enthaltend 28—29% KOH).

δ) Mit Wasser gesättigter Äther.

ε) Gewöhnlicher Äther.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht, wie folgt:

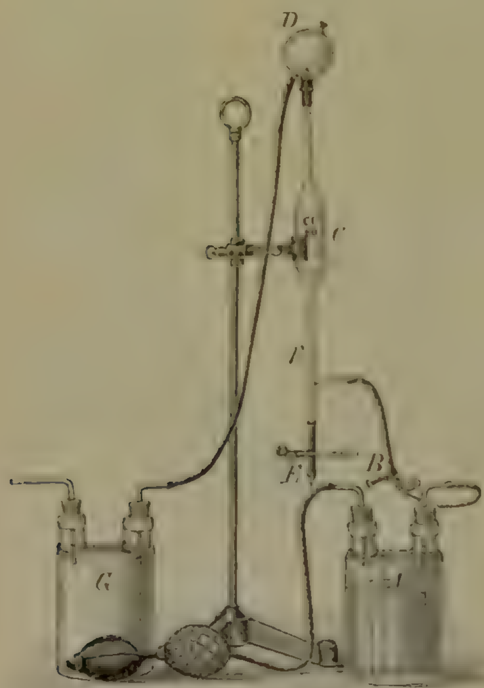


Abb. 74. Ätherpipette zur aräometrischen Fettbestimmung nach Soxhlet.

Man misst mit der beigegebenen Pipette von der gut durchschüttelten und auf 17,5° C. abgekühlten Milch 200 ccm ab und entleert sie in eine 300 ccm fassende Schüttelflasche. Man versetzt die Milch hierauf mit 10 ccm der Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26—1,27 und nach dem Durchschütteln mit 60 ccm des wassergesättigten Äthers. Nachdem die Flasche mit einem gut schliessenden Kork- oder Gummistopfen verschlossen ist, schüttelt man sie 1/4 Minute heftig durch, setzt sie in ein Gefäss mit Wasser von 17—18° C. und schüttelt (nach einigem Verweilen darin) 1/4 Stunde lang von 1/2 zu 1/2 Minute erneut durch, indem man jedesmal 3—4 Stösse in senkrechter Richtung ausführt.

Hat sich nach einigem Stehen die Ätherfettlösung klar über der wässerigen Flüssigkeit abgeschieden, so bestimmt man das spezifische Gewicht dieser fetthaltigen Ätherlösung mit Hilfe eines

Aräometers in dem in Abb. 73 erläuterten Apparat. Zu dem Zwecke schliesst man die Schüttelflasche mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen *E*, der zwei rechtwinklig gebogene Glasrohre trägt. Von diesem taucht *F* nicht in die Ätherlösung und führt zu dem Gebläse *G*, während *D* in die Ätherlösung eintaucht, ohne dass die Spitze die wässerige Flüssigkeit berührt. Das Rohr *D* ist mit einem durch Quetschhahn verschliessbaren Gummischlauch verbunden, der einen Zugang zum inneren Glascylinder *B* des nach Art der Liebig'schen Kühler gebauten Kühlrohrs *A* hat. In dem inneren Glascylinder, der mit einem Stopfen verschlossen werden kann, befindet sich ein kleines Aräometer *C*, welches auf der Skala der Spindel die Grade 66—43 (den spezifischen Gewichten 0,766 bis 0,743 bei $17^1/_2{}^0$ C. entsprechend) trägt. Im Schwimmkörper des Aräometers ist ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer angebracht, das noch $^1/_{10}{}^0$ C. abzulesen gestattet. Das kleine Aräometer wird durch in den inneren Cylinder eintretende Flüssigkeit gehoben und schwimmend gemacht.

Will man den Cylinder mit der Ätherfettlösung beschicken, so lässt man zuvor durch den oberen Schlauch des Kühlers Wasser von $17^1/_2{}^0$ C. durchlaufen, verschliesst das untere Schlauchstück mit dem Stück eines Glasstabes, füllt das Kühlrohr mit dem Wasser von der angegebenen Temperatur und schliesst auch das obere Schlauchstück ab. Man lüftet nunmehr den Kork des inneren Glascylinders, öffnet den Quetschhahn des Schlauchverbindungsstückes und drückt durch gelindes Pressen des Gummiballes von der Ätherfettlösung in den inneren Cylinder so viel ein, dass das Aräometer schwimmt. Hierauf verschliesst man den Quetschhahn, um ein Zurücksteigen der Ätherfettlösung zu verhindern und schliesst auch den Cylinder mit dem Stopfen. Nach etwa 2 Minuten hat die Ätherfettlösung die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen. Man liest den Stand an der Skala ab, nachdem man durch vorsichtiges Hin- und Herbewegen des Apparates die Spindel in die Mitte der Flüssigkeit gebracht hat. Zeigt das Thermometer des Aräometers einen anderen Temperaturgrad als $17,5^0$ C. an, so hat man eine Korrektion anzubringen derart, dass man für jeden Grad C., den das Thermometer mehr als $17,5^0$ C. zeigt, einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzuzuzählen, und für jeden Grad unter $17,5^0$ C. einen Grad von der abgelesenen Zahl abzuziehen hat. Aus dem für $17,5^0$ C. ermittelten spezifischen Gewicht ergiebt sich der Fettgehalt der Milch in Gewichts-

prozenten nach der Tabelle 8 am Ende des chemischen Teiles des Buches.

Um den Apparat zu einer neuen Bestimmung verwenden zu können, lässt man durch Öffnen des Quetschhahnes und Lüften des Stopfens die Ätherfettlösung zurücklaufen, giesst etwas reinen Äther in den inneren Cylinder und verjagt den an der Wandung hängen bleibenden Äther durch Hindurchblasen eines kräftigen Luftstromes.

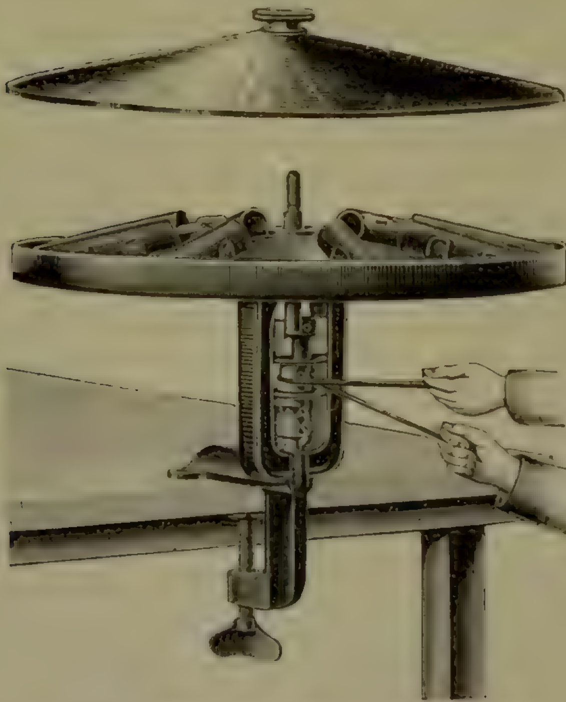


Abb. 75. Kreisel-Centrifuge zu N. Gerber's Acid-Butyrometrie.

Will man Magermilch in dem erläuterten Apparat auf ihren Fettgehalt prüfen, so verfährt man in gleicher Weise, nur verwendet man an Stelle der Kalilauge, welche die Milch in eine dicke, gallertartige Masse verwandeln würde, eine Seifenlösung. Eine solche bereitet man sich, indem man 15 g Stearinsäure mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,26 bis 1,27 einige Minuten lang im Wasserbade erhitzt, bis Lösung erfolgt ist, und auf 100 ccm auffüllt. Von dieser Lösung fügt man 20 bis 25 Tropfen zu den in der Schüttelflasche befindlichen 200 ccm Magermilch.

Aus der Tabelle 9 am Ende des chemischen Teiles des Buches erfährt man, welcher Prozentgehalt an Fett der Magermilch dem an der Skala des Aräometers abgelesenen spezifischen Gewicht entspricht.

g. Die Centrifugalmethode mit dem Laktokrit.

Der Laktokrit ist eine Centrifuge, mittels welcher das Fett aus der Milch ausgeschleudert wird, nachdem die Eiweissstoffe und

die anderen Nichtfette der Milch und Milchprodukte in Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,820—1,825 unter Zusatz einer ganz geringen Menge chemisch reinen Amylalkohols gelöst sind. Man bezeichnet diese Methode nach N. Gerber's Vorschlag auch als Acid-Butyrometrie. Als Centrifuge benutzt man eine von Franz Hugershoff in Leipzig konstruierte Kreisel-Centrifuge mit Schnurantrieb (s. Abb. 75). In einem durch die nebenstehende Abbildung ersichtlichen Gestell, welches unten mit einer Zangenschraube an den Tisch festgeschraubt werden kann, sitzt eine Stahlwelle, deren unterster Teil in 7, deren oberer in 10 Stahlkugeln läuft. Auf dem das Gestell überragenden Teile der Welle sitzt, mit 2 platten Muttern befestigt, der mit Hülsen versehene Centrifugen-Teller zur Aufnahme von 8 Proben für ein Mal. Der Deckel wird durch die oben bewegliche Messingmutter auf die mit einem Schraubgewinde versehene Stahlwelle aufgeschraubt und so die Centrifuge vor Inbetriebsetzung geschlossen.

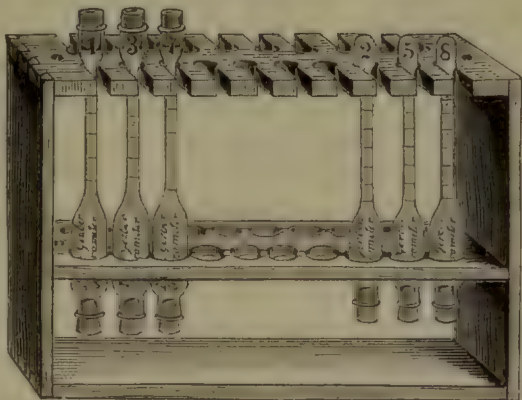


Abb. 76. Gestell mit Acid-Butyrometern für die Fettbestimmung der Milch (2, 5, 8), des Rahmes, der Butter und des Käses (1, 3, 7).

Zur Ausübung der Methode sind folgende weitere Instrumente erforderlich:

α) Einseitig offene, mit Kautschukstopfen verschliessbare Butyrometer zur Fettbestimmung der Voll- und Magermilch (Abb. 76, Nr. 2, 5, 8). Dieselben tragen eine in 90 Grade geteilte Skala. Jeder Grad entspricht 0,1 % Fett in Gewichtsprozenten. Die Grade sind von einander so weit abstehend, dass noch halbe Grade = 0,05 % Fett abgelesen, bez. geschätzt werden können.

β) Beiderseitig offene, mit Kautschukstopfen verschliessbare Butyrometer zur Fettbestimmung des Rahmes, der Butter, des Käses (s. Abb. 76, Nr. 1, 3, 7).

γ) Das in Abb. 76 erläuterte Holzstativ zur Aufnahme der Butyrometer.

δ) Je eine Pipette zu 11 ccm für Milch, zu 1 ccm für Amylalkohol, zu 10 ccm (Kugelpipette) für die Schwefelsäure.

ε) Ein liegendes Wasserbad zum Erwärmen der gefüllten Butyrometer auf eine bestimmte Temperatur.

An Chemikalien bedarf man reiner Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,820—1,825 bei 15° C. und reinen Amylalkohols vom Siedepunkt 129—132° C.

Die Ausführung der Methode vollzieht man, wie folgt:

Man pipettiert zur Fettbestimmung der Voll- oder Magermilch 10 ccm Schwefelsäure ab und lässt sie in das einseitig geschlossene Butyrometer (Abb. 76, Nr. 2, 5, 8) einlaufen, schichtet darauf 1 ccm Amylalkohol, den man langsam an der Wandung des Butyrometers herunterfliessen lässt, und endlich 11 ccm Milch. Man setzt diese so zu, dass man sie aus der an der Bauchung des Butyrometers gehaltenen Pipette auf den Alkohol fliessen lässt. Hierauf schliesst man das Butyrometer mit einem trockenen, rissefreien Kautschukstopfen und schüttelt unter gutem Festhalten des Stopfens rasch durch, wobei sich die Milch sofort unter Färbung löst. Hierbei findet eine ziemlich starke Wärmeentwickelung statt. Das Butyrometer wird nunmehr kurze Zeit in warmes Wasser von 60—70° C. gelegt. Das Verweilen hierin soll aber nie länger als 15 Minuten vor dem Centrifugieren dauern, weil sonst leicht eine Zapfenbildung unter der Fettschicht eintritt. Das hierauf folgende Centrifugieren ist nach wenigen Minuten beendet.

Zur Fettbestimmung des Rahmes, der Butter, des Käses benutzt man die beiderseitig offenen Butyrometer und bringt in diese 1—2 g der Substanz, mit heissem Wasser durchschüttelt und abgekühlt, mit dem Amylalkohol und der Schwefelsäure in oben beschriebener Weise zusammen. —

Von der Acid-Butyrometrie wird besonders dort vielfach Gebrauch gemacht, wo es sich um Massenuntersuchungen von Milch und Milchprodukten handelt, wie in grösseren Meiereien, in landwirtschaftlichen Untersuchungslaboratorien u. s. w.

h. Die Fettbestimmung nach Schmid-Bondzynski.

Man lässt in die untere Kugel des Apparates (Abb. 77) 10 ccm der vorher gut durchgeschüttelten Milch einlaufen und fügt 10 ccm rauchender Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 (= 38% HCl) hinzu. Nach dem Mischen erhitzt man vorsichtig über freier Flamme unter Umschütteln bis zum beginnenden Aufwallen. Die Caseïnflocken sind dann wieder in Lösung gegangen und die resul-

tierende, etwas trübe Flüssigkeit zeigt sich schwach rötlich gefärbt. Man lässt auf ca. 35° C. abkühlen und giebt Äther in das Rohr, so dass die Flüssigkeitsoberfläche zwischen den Graden 51—59 des oberen Teiles des Rohres sich befindet. Nach kräftigem Durchschütteln hebt sich von der salzsauer-wässerigen Flüssigkeit die klare Ätherschicht derart ab, dass deren unterer Meniskus zwischen die Grade 23—29, der obere zwischen die Grade 51—59 fällt. Die Grade bedeuten ccm. Man zieht nun einen aliquoten Teil der Ätherlösung (z. B. 20 ccm) mit der Pipette heraus, lässt diese Lösung in einem vorher gewogenen Becherglase auf dem Wasserbade verdunsten und bestimmt das Gewicht des zurückbleibenden, bei 100° C. eine Stunde lang getrockneten Milchfettes. Die Berechnung geschieht, wie folgt:

Lag der untere Meniskus der Ätherschicht z. B. bei 26 ccm, der obere bei 57 ccm; wurden ferner 20 ccm Ätherlösung verdunstet und hieraus 0,25 g Fett gewonnen, so enthält die Milch zufolge der Ansätze:

$$20 : 0{,}25 = (57 - 26) : x$$

$$x = \frac{0{,}25 \cdot 31}{20} = 0{,}3875 \text{ g}.$$

Diese Menge ist in 10 ccm Milch enthalten, in 100 ccm daher 3,875 g. Will man diese Menge auf 100 g Milch umrechnen, so muss man die erhaltene Zahl durch das spezifische Gewicht der betreffenden Milch dividieren.

Diese Schmid-Bondzynski'sche Methode der Fettbestimmung der Milch giebt hinlänglich genaue Resultate, so dass sie ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit halber empfohlen werden kann.

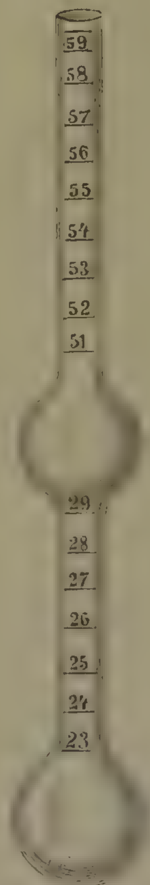


Abb. 77. Apparat zur Fettbestimmung der Milch nach Schmid-Bondzynski.

3. Bestimmung der Trockensubstanz.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz der Milch verfährt man entweder nach dem S. 31, Nr. 2 Milch, angegebenen Verfahren oder verbindet eine Wasserbestimmung mit der Fettbestimmung nach dem Adams'schen Verfahren (siehe vorher).

Endlich kann die Trockensubstanz der Milch auch aus dem spezifischen Gewicht und Fettgehalt derselben nach der Fleischmann'schen Formel:

$$t = 1{,}2 \,.\, f + 2{,}665 \,.\, \frac{100s - 100}{s}$$

ermittelt werden. In dieser Formel bezeichnen t die Trockensubstanz, f das Fett in Prozenten ausgedrückt, s das spezifische Gewicht der Milch.

4. Spezifisches Gewicht der Trockensubstanz und Berechnung des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz in der Milch.

Das spezifische Gewicht der Trockensubstanz der Milch lässt sich nach der Formel:

$$m = \frac{ts}{ts - 100\,s + 100}$$

berechnen, worin m die Trockensubstanz, s das spezifische Gewicht und t der Trockensubstanzgehalt der Milch bedeuten. Durch Subtraktion des Fettgehaltes (f) vom Trockensubstanzgehalte (t) erfährt man den Gehalt an fettfreier Trockensubstanz (r).

$$r = t - f.$$

5. Bestimmung der Mineralstoffe. Vergl. Seite 46, Übungsbeispiel Nr. 5.

6. Bestimmung der Eiweissstoffe. Vergl. Seite 54, Übungsbeispiel Nr. 3.

Nach Ritthausen[1] verfährt man, wie folgt, zur Bestimmung der Gesamteiweissstoffe:

25 g Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Fehling'scher Cuprisulfatlösung und 6,5—7,5 ccm einer Kali- oder Natronlauge versetzt, welche 14,2 g KOH oder 10,2 g $NaOH$ im Liter enthält. Die Flüssigkeit muss nach dem Absetzen des Niederschlages noch ganz schwach sauer oder neutral, keinesfalls aber alkalisch reagieren. Die klargewordene Flüssigkeit filtriert man durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt, dekantiert den Niederschlag einige Male mit Wasser, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und verbrennt ihn samt dem Filter nach Kjeldahl. Von dem gefundenen Stickstoff zieht man den des Filters ab.

Zur Berechnung auf Stickstoffsubstanz multipliziert man nach den „Vereinbarungen" die Stickstoffzahl nicht mit 6,25, sondern mit 6,37.

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17, 241.

7. Bestimmung des Milchzuckers. Vergl. Seite 128.

Die „Vereinbarungen" lassen zur Bestimmung des Milchzuckers in der gleichen Weise, wie bei der Eiweissbestimmung nach Ritthausen verfahren; man füllt jedoch die Flüssigkeit samt dem Eiweissniederschlag auf 500 ccm auf, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, setzt 100 ccm der Lösung zu 50 ccm kochender Fehling'scher Lösung (vergl. S. 128), erhält die Flüssigkeit 6 Minuten im Sieden und verfährt weiter, wie gewöhnlich.

Die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers ist unsicher.

8. Bestimmung des Säuregrads. Vergl. Seite 67, Übungsbeispiel Nr. 1.

9. Nachweis der Salpetersäure, bez. deren Salze.

Da die natürliche Milch Salpetersäure, bez. salpetersaure Salze nicht enthält, so gestattet das Auffinden derselben in einer Milch den Schluss auf eine Wässerung der Milch mit nitrathaltigem Wasser. Man weist Nitrat in einer Milch nach, indem man 100 ccm derselben nach Mösslinger's Vorschlag unter Zusatz von 1,5 ccm 20prozentiger Calciumchloridlösung aufkocht und filtriert. Von diesem Filtrat lässt man ½ ccm tropfenweise in die Mitte von 2 ccm Diphenylaminlösung[1]) fallen und ohne umzuschütteln 2 bis 3 Minuten ruhig stehen. Man bewegt dann die Schale langsam hin und her, worauf bei Gegenwart von Salpetersäure die Flüssigkeit eine dunkelblaue Färbung annimmt.

10. Schmutzgehalt der Milch.

Überlässt man die Milch in hohen Cylindern vollkommener Ruhe, so setzt sich der Schmutz am Boden des Gefässes ab und kann mikroskopisch oder chemisch weiter identificiert werden. Vergl. darüber die „Vereinbarungen", Heft I, S. 62.

11. Nachweis gekochter Milch.

Man lässt die Milch freiwillig gerinnen und erhitzt das klar filtrierte Serum zum Kochen. Liegt gekochte, bez. bei hohen Temperaturen sterilisierte Milch vor, so bleibt das Serum klar; das Serum ungekochter Milch, in welchem noch gelöste Eiweissstoffe sich befinden, die erst beim Kochen sich abscheiden, giebt eine starke Ausfällung weisser Flocken.

1) Bereitet durch Lösen von 0,02 g Diphenylamin in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. SO_4H_2 + 3 Vol. Wasser) und Verdünnen dieser Lösung mit reiner concentrierter Schwefelsäure auf 100 ccm.

Nach M. Rubner trägt man so lange Kochsalz unter Umschütteln in die Milch ein, bis sich Kochsalz ungelöst auf dem Boden des Gefässes in genügender Menge ansammelt, erwärmt auf 30 bis 40° C. und prüft das Filtrat durch Aufkochen, wie oben.

12. Nachweis von Konservierungsmitteln.

Nachweis von Borax, bez. Borsäure. Vergl. Seite 46, Übungsbeispiel Nr. 5.

Nachweis von Benzoësäure. Vergl. Seite 192, Übungsbeispiel Nr. 7.

Nachweis von Salicylsäure. Vergl. Seite 192, Übungsbeispiel Nr. 6.

Nachweis von Formaldehyd. Vergl. Seite 191, Übungsbeispiel Nr. 4.

Nachweis von Natriumkarbonat oder -bikarbonat. Vergl. Seite 193, Übungsbeispiel Nr. 8.

C. Beurteilung.

Als hauptsächlichste Verfälschungsmittel der Milch kommen in Betracht:

1) der Zusatz von Wasser, 2) mehr oder minder starker Fettentzug, bez. Vermischen der Milch mit entrahmter Milch, 3) die gleichzeitige Anwendung beider Verfälschungsarten und 4) der Zusatz von Konservierungsmitteln, wie Borsäure, Benzoësäure, Salicylsäure, Formaldehyd, Natriumkarbonat, bez. -bikarbonat.

Die letztgenannten Fälschungsmittel lassen sich als solche mit Leichtigkeit erweisen, wenn man, wie oben unter 12 angegeben, verfährt.

Schwieriger schon gestaltet sich der Nachweis von Fälschungen, wenn solche in einem Zusatz von Wasser, bez. teilweiser Entfettung bestehen, weil man in der Praxis damit zu rechnen hat, dass die normale Milch hinsichtlich des spezifischen Gewichtes, des Fettgehaltes und anderer Bestandteile Schwankungen unterworfen ist, welche von der Rasse der Kühe (die Gebirgsrassen liefern meist eine an Trockensubstanz und Fett reichere Milch als die Niederungsrassen), auch von der Art der Fütterung und anderen Verhältnissen abhängig sind.

Dennoch hat man bei den für Deutschland in Betracht kommenden Verhältnissen (siehe „Vereinbarungen") für Marktmilch Anhaltspunkte aufgestellt, die im allgemeinen als zutreffend angesehen werden können, und welche folgende Grenzen bestimmen:

Das spezifische Gewicht bei 15° schwanke von	1,029— 1,033
Der Gehalt an Fett schwanke von	2,50 — 4,50 %
Der Gehalt an Trockensubstanz schwanke von	10,50 —14,20 %
Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz schwanke von	8,00 —10,00 %

Der Gehalt der Trockensubstanz an Fett sinke nicht unter 20%, bez. es erhebe sich das spezifische Gewicht der Trockensubstanz nicht über 1,4.

Bei täglich dreimaligem Melken kann der Fettgehalt der Morgenmilch sehr wohl unterhalb der oben angegebenen Minimalgrenze liegen, ohne dass eine Fälschung vorliegt.

Als gewässert kann eine Milch im allgemeinen bezeichnet werden (falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt), wenn das spezifische Gewicht der Milch unter 1,028, das des Serums unter 1,026 und der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz unter 8% erheblich herabsinkt.

Fällt hierbei der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz nicht unter 20%, bez. steigt das spezifische Gewicht derselben nicht über 1,4, so ist nur eine Wässerung anzunehmen.

Als entrahmt oder als mit entrahmter Milch vermischt, kann eine Milch bezeichnet werden (falls es sich nicht um die Milch einer einzelnen Kuh handelt), wenn bei erhöhtem spezifischen Gewicht der Milch und normalem spezifischen Gewicht des Serums oder normalem Gehalt an fettfreier Trockensubstanz der prozentische Fettgehalt der Milchtrockensubstanz unter 20% erheblich sinkt, bez. ihr spezifisches Gewicht über 1,4 erheblich steigt.

Als gleichzeitig gewässert und entrahmt kann eine Milch bezeichnet werden, wenn bei normalem spezifischen Gewicht der Milch das des Serums erheblich unter 1,026 sinkt und bei erniedrigtem Gehalt an sämtlichen Milchbestandteilen der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz erheblich unter 20% sinkt, bez. deren spezifisches Gewicht erheblich über 1,4 steigt.

Gewähren die vorstehenden Anhaltspunkte keine befriedigende Grundlage für die Beurteilung einer Milch, so hat man auf die sog. Stallprobe zurückzugreifen. Die Stallprobe besteht darin, „dass man zu derselben Melkzeit, zu der die verdächtige Milch gemolken sein soll, am besten von derselben Person, welche gewöhnlich melkt, das Melken besorgen lässt, eine Durchschnittsprobe von der ganzen ermolkenen Milchmenge nimmt, diese untersucht, die nunmehr erhaltenen Ergebnisse mit den früheren vergleicht und sorgfältig erwägt, ob die Vergleichung den bestehenden Verdacht bestätigt oder nicht".

II. Milchpräparate.

1. Kondensierte Milch.

A. Zusammensetzung.

Um Milch für Proviantierungszwecke oder als Kindernährmittel längere Zeit haltbar zu machen, dickt man sie mit oder ohne Zusatz von Rohrzucker im Vacuum ein und bringt sie, in Blechbüchsen verlötet, unter dem Namen „Kondensierte Milch" in den Handel.

Die chemische Zusammensetzung solcher eingedickten Milch geben die „Vereinbarungen", wie folgt, an:

	Ohne Zuckerzusatz		Mit Rohrzuckerzusatz
	aus Amerika	aus Deutschland	
Wasser	48,6%	63,8%	25,7%
Fett	15,7 „	9,8 „	11,0 „
Stickstoffsubstanz	17,8 „	10,4 „	12,3 „
Milchzucker	15,4 „	13,7 „	16,3 „
Rohrzucker	—	—	32,4 „
Rohasche	2,5 „	2,3 „	2,3 „
Spezif. Gewicht bei 15° C.	1,136	1,100	1,282

B. Untersuchung.

Zwecks Prüfung der kondensierten Milch löst man diese in der für den Gebrauch vorgeschriebenen Menge Wasser oder wählt einen solchen Verdünnungsgrad, dass das mittlere spezifische Gewicht der Kuhmilch 1,032 erreicht ist. Mit diesem Gemisch führt

man die unter „Milch" besprochenen Prüfungen auf Fett, Stickstoffsubstanz, Zucker, Mineralstoffe aus.

Sollen Milchzucker und Rohrzucker neben einander quantitativ bestimmt werden, so erhitzt man nach dem Vorschlage von Stokes und Bodmer das stark verdünnte Gemisch vor und nach der Inversion durch 2 prozentige Citronensäure mit ammoniakalischer Fehling'scher Kupferlösung. Durch die Citronensäure wird nur der Rohrzucker invertiert. Die Differenz der durch die Titrationen erhaltenen Zahlen ergiebt die vorhandene Rohrzuckermenge.

Nach v. Raumer und Späth kann man eine Bestimmung beider Zuckerarten neben einander auf polarimetrischem Wege ausführen, indem man den Drehungswinkel der gewichtsanalytisch bestimmten Milchzuckermenge von dem beobachteten Drehungswinkel abzieht und den übrigbleibenden Winkel auf Rohrzucker berechnet.

C. Beurteilung.

Bei der Beurteilung kondensierter Milch ist ausser auf die chemische Zusammensetzung derselben auch auf deren physikalische Eigenschaften Rücksicht zu nehmen: Kondensierte Milch muss ein gleichmässiges Gemisch darbieten und darf weder stark gefärbt sein noch einen fauligen Geruch besitzen.

2. Rahm.

A. Zusammensetzung.

Beim ruhigen Stehen der Milch sammelt sich an der Oberfläche derselben eine sehr fettreiche Schicht an, der Rahm, auch Sahne, Schmetten, Schmand genannt. Je nachdem diese Ansammlung, bez. Abscheidung auf süsser oder säuernder Milch erfolgte, unterscheidet man zwischen süssem und saurem Rahm. Beide bilden nicht unwichtige Handelsartikel.

Die Zusammensetzung des auf genannte Weise oder durch Centrifugen gewonnenen Rahmes schwankt zwischen den Grenzen:

bei	Wasser	20—84%
	Fett	25—35 „
	Stickstoffsubstanz	0,5— 6 „
	Milchzucker	0,5— 5 „
	Mineralstoffe	0,1—1,8 „

B. Untersuchung.

Das Wertvolle des Rahmes ist sein Fett. Eine Fettbestimmung des mit Wasser entsprechend verdünnten Rahmes führt man aus, wie unter „Milch“ besprochen. Da zum Verdicken des Rahmes diesem in betrügerischer Absicht Stärkemehl, Gelatinelösung, Käsestoff zugesetzt werden, so hat man bei der Untersuchung eines Rahmes auf diese Körper Rücksicht zu nehmen.

Stärkemehl weist man nach, indem man den mit Wasser aufgekochten Rahm mit Jodlösung versetzt, wodurch bei Anwesenheit von Stärke eine Blaufärbung der Flüssigkeit bewirkt wird.

Um Gelatine nachzuweisen, verdünnt man den Rahm mit Wasser, versetzt mit wenig Essigsäure und kocht auf, wodurch die Eiweissstoffe gefällt werden und sich durch Filtration beseitigen lassen. Bei Anwesenheit von Gelatine ruft Tanninlösung in dem Filtrat eine Fällung hervor.

Käsestoff setzt sich zu Boden, wenn man den darauf zu prüfenden Rahm mit Wasser verdünnt.

C. Beurteilung.

Der Fettgehalt eines Rahmes ist für die Beurteilung der Güte desselben das Wertbestimmende. Der Fettgehalt sollte sich um 30% herum bewegen und nicht unter 25% heruntergehen.

3. Butter und Margarine.

A. Zusammensetzung.

Butter ist das erstarrte, aus der Milch durch mechanische Operationen abgeschiedene Fett, welchem gegen 15% süsse oder saure Magermilch in gleichmässiger und feinster Verteilung beigemischt sind.

Alle anderen als Surrogate benutzten Speisefette dürfen nur unter der entsprechenden Bezeichnung, z. B. Kunstbutter, Margarinbutter, Margarine, Kokosbutter in den Handel gebracht werden. Die Vermischung von Butter mit Margarine oder anderen Fetten zum Zwecke des Handels ist nach dem Reichsgesetz vom 12. Juli 1887 verboten. Bei der Herstellung der Margarine dürfen auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette

100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm genommen werden.

Man unterscheidet Süssrahmbutter und Butter aus saurer Sahne, von welchem die erstere das wohlschmeckendere Produkt ist, letztere jedoch in grösserer Ausbeute gewonnen wird. Je nach der Jahreszeit und der Art des Futters unterscheidet man Winterbutter und Grasbutter, und je nach der Qualität Tafelbutter, Bauernbutter, Landbutter u. s. w.

In Nord- und Mitteldeutschland wird die Butter gesalzen, d. h. sie erhält einen Zusatz von Kochsalz, der, wenn er in geringem Masse geschieht, nicht gerügt wird.

Der Winterbutter, welche eine weisse Farbe besitzt, giebt man meist eine künstliche Gelbfärbung, um ihr das Aussehen der Sommer- oder Grasbutter zu verleihen.

Auf Grund von gegen 300 Analysen ist nach J. König die Markt-Kuhbutter im Mittel, wie folgt, zusammengesetzt:

	In der natürlichen Butter:	In der Trockensubstanz:
Wasser	13,59%	
Fett	84,39 „	97,64%
Caseïn	0,74 „	0,86 „
Milchzucker	0,50 „	
Milchsäure	0,12 „	
Salze	0,66 „	

Das Butterfett enthält neben den Glyceriden der höheren Fettsäuren (Stearin- und Palmitinsäure) und der Ölsäure auch eine nicht unwesentliche Menge von Glyceriden der niederen flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Capron-, Capryl-, Caprinsäure u. s. w.), wodurch es sich von anderen tierischen Fetten wesentlich unterscheidet.

Margarine werden diejenigen der Milchbutter oder dem Butterfett ähnlichen Zubereitungen genannt, deren Fettgehalt nicht ausschliesslich der Milch entstammt. Als Fettmasse dienen besonders das Oleomargarin, der vom grössten Teil des Stearins befreite Rindstalg, Neutral-lard, das aus dem Netz- und Gekrösefett des Schweines gewonnene gereinigte Schmalz, Baumwollsamenöl (Cottonöl) oder der feste Anteil desselben, das Baumwollsamenstearin, Sesamöl und Erdnussöl (Arachisöl). Die Zusammensetzung der Margarine (Gehalt an Wasser, Fett, Salzen) ist im allgemeinen dieselbe, wie die der Kuhbutter, hingegen ist

von dem Butterfett das Fett der Margarine besonders dadurch unterschieden, dass demselben der hohe Gehalt des Butterfettes an niederen flüchtigen Fettsäuren fehlt.

Nach dem Reichsgesetz vom 15. Juni 1897 § 6 muss Margarine, welche zu Handelszwecken bestimmt ist, „einen die allgemeine Erkennbarkeit der Ware mittels chemischer Untersuchung erleichternden, Beschaffenheit und Farbe derselben nicht schädigenden Zusatz erhalten."

Als solcher Zusatz ist zur Zeit gesetzlich das Sesamöl vorgeschrieben.

B. Untersuchung.

Für die Untersuchung von Butter und Margarine hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende Anweisung erlassen, welche unter dem 1. April 1898 vom Reichskanzler bekannt gegeben worden ist.

Untersuchung von Butter.

Probenentnahme.

1. Die Entnahme der Proben hat an verschiedenen Stellen des Buttervorrats zu erfolgen, und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Zweckmässig bedient man sich dabei eines Stechbohrers aus Stahl. Die entnommene Menge soll nicht unter 100 g betragen.

2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z. B. Dauerbutter, Tafelbutter u. s. w.) zu versehen.

3. Aufzubewahren und zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefässen von Porzellan, glasiertem Thone, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkelgefärbtem Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht zu verschliessen sind. Papierumhüllungen sind zu vermeiden. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurteilung eines Fettes auf Grund des Säuregrads ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung, sowie Unreinlichkeit von Belang.

Ausführung der Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Butteruntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es

sich um die Untersuchung einer Butter auf fremde Fette, so ist zunächst die Prüfung auf Sesamöl, die refraktometrische Prüfung und demnächst die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren auszuführen. Je nach dem Ausfalle dieser Bestimmungen kann die Anwendung anderer Prüfungsverfahren notwendig werden; die Wahl der Verfahren hat der Chemiker von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der näheren Umstände vorzunehmen.

1. Bestimmung des Wassers.

5 g Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden in einer mit gepulvertem, ausgeglühtem Bimssteine beschickten, tarierten flachen Nickelschale abgewogen, indem man mit einem blanken Messer dünne Scheiben der Butter über dem Schalenrand abstreift; hierbei ist für möglichst gleichförmige Verteilung Sorge zu tragen. Die Schale wird in einen Soxhlet'schen Trockenschrank mit Glyzerinfüllung oder einen Vakuumtrockenapparat gestellt.[1] Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschrank erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtskontrollen erfolgen nach je weiteren 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt.[2])

2. Bestimmung von Caseïn, Milchzucker und Mineralbestandteilen.

5—10 g Butter werden in einer Schale unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100° C. vom grössten Teile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem, geringem Aschengehalte filtriert und mit Äther hinreichend nachgewaschen.

Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergiebt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Caseïn + Milchzucker + Mineralbestandteile).

Zur Bestimmung der Mineralbestandteile wird das Filter samt Inhalt in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem, geringem Aschen-

1) Man kann auch das S. 30 beschriebene und mit Toluol beschickte Luftbad nach Victor Meyer verwenden (Thoms).

2) Vgl. auch Seite 31, Übungsbeispiel 4.

gehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, giebt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Alsdann giebt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat zur Trockene, glüht ganz schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.[1])

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandteilen von der Gesamtmenge von Caseïn + Milchzucker + Mineralbestandteilen ab, so erhält man die Menge des im wesentlichen aus Caseïn und Milchzucker bestehenden „organischen Nichtfettes".

Die Bestimmung des Chlors erfolgt entweder gewichtsanalytisch oder massanalytisch in dem wässerigen Auszuge der Asche, beziehungsweise bei hohem Kochsalzgehalte der Asche in einem abgemessenen Teile des auf ein bestimmtes Volum gebrachten Aschenauszugs nach folgenden Verfahren:

a) Gewichtsanalytisch. Der wässerige Auszug der Asche oder ein abgemessener Teil derselben wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem Filter von bekanntem, geringem Aschengehalte gesammelt und bei 100° getrocknet. Dann wird das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und Salzsäure, verjagt die Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, steigert dann die Hitze bis zum Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten. Jedem Gramm Chlorsilber entsprechen 0,247 g Chlor oder 0,408 g Chlornatrium.[2])

b) Massanalytisch. Man versetzt den wässerigen Aschenauszug, beziehungsweise einen abgemessenen Teil desselben mit 1—2 Tropfen einer kaltgesättigten Lösung von neutralem, gelbem Kaliumchromat und titriert ihn unter fortwährendem sanften Umschwenken oder Umrühren mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung; der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung auftritt. Jedem Kubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entsprechen 0,003545 g Chlor oder 0,00585 g Chlornatrium.

Zur Bestimmung des Caseïns wird aus einer zweiten etwa gleichgrossen Menge Butter durch Behandlung mit Alkohol und Äther und darauffolgendes Filtrieren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Filter nebst Inhalt giebt

1) Vgl. auch Seite 47, Übungsbeispiel 8.

2) Vgl. Seite 35.

man in ein Rundkölbchen aus Kaliglas, fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 0,5 g Kupfersulfat hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann übersättigt man die saure Flüssigkeit in einem geräumigen Destillierkolben mit ammoniakfreier Natronlauge, destilliert das dadurch freigemachte Ammoniak über, fängt es in einer abgemessenen überschüssigen Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure auf und titriert die Schwefelsäure zurück. Durch Multiplikation der gefundenen Menge des Stickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge des vorhandenen Caseïns.[1])

Der Milchzucker wird aus der Differenz von Caseïn + Milchzucker + Mineralbestandteilen und den einzeln ermittelten Mengen von Caseïn und Mineralbestandteilen berechnet (oder nach dem Seite 149 mitgeteilten Verfahren bestimmt).

3. Bestimmung des Fettes.

Der Fettgehalt der Butter wird mittelbar bestimmt, indem man die für Wasser, Caseïn, Milchzucker und Mineralbestandteile gefundenen Werte von 100 abzieht.

4. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Borsäure. 10 g Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen Streifen gelbes Kurkumapapier und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte Stelle des Kurkumapapiers eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in blau übergeht.

b) Salicylsäure. Man mischt in einem Probierröhrchen 4 ccm Alkohol von 20 Volumprozent mit 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, fügt 2 ccm Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeiten, indem man das mit dem Daumen verschlossene Probierröhrchen 40 bis 50 Mal umschüttelt. Bei Gegenwart von Salicylsäure färbt sich die untere Schicht violett.

c) Formaldehyd. 50 g Butter werden in einem Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem die Butter geschmolzen ist, destilliert man unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab. 10 ccm Destillat werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt; nach mehr-

1) Vgl. Seite 47.

stündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung. (Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm.)[1])

5. Untersuchung des Butterfettes.

Zur Gewinnung des Butterfettes wird die Butter bei 50 bis 60° C. geschmolzen und das flüssige Fett nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter filtriert. Zu allen im Folgenden beschriebenen Untersuchungsverfahren wird das geschmolzene, klar filtrierte und gut durchgemischte Butterfett verwendet.

a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird das geschmolzene Butterfett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen von $^1/_2$ bis 1 mm Weite von U-Form aufgesaugt, so dass die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das Glasröhrchen wird 2 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Glasröhrchen mit einem geeigneten Thermometer in der Weise durch einen dünnen Kautschukschlauch zu verbinden, dass das in dem Glasröhrchen befindliche Fett sich in gleicher Höhe, wie die Quecksilberkugel des Thermometers befindet. Das Thermometer wird darauf in ein etwa 3 cm weites Probierröhrchen, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glycerin) befindet, hineingebracht, und die Flüssigkeit erwärmt. Das Erwärmen muss, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Zur Ermittelung des Erstarrungspunktes bringt man eine 2 bis 3 cm hohe Schicht des geschmolzenen Butterfettes in ein dünnes Probierröhrchen oder Kölbchen und hängt in dasselbe mittels eines Korkes ein Thermometer so ein, dass die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Man hängt alsdann das Probierröhrchen oder Kölbchen in ein mit warmem Wasser von 40 bis 50° gefülltes Becherglas und lässt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule sinkt nach und nach und bleibt bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang stehen, um dann weiter zu

1) Vgl. auch Seite 191, Übungsbeispiel Nr. 4.

sinken. Das Fett erstarrt während des Konstantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Mitunter findet man bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen. Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Quecksilber während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt.[1])

b) Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Butterrefraktometer der Firma Carl Zeiss in Jena. Siehe die Beschreibung und Handhabung des Butterrefraktometers Seite 18 und folgende.

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrads). 5 bis 10 g Butterfett werden in 30 bis 40 ccm einer säurefreien Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Äther gelöst und unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titriert. Die freien Fettsäuren werden in Säuregraden ausgedrückt. Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl ccm Normal-Alkali, die zur Sättigung von 100 g Fett erforderlich sind.[2])

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren und der Köttstorfer'schen Zahl. Siehe die Ausführung dieser Bestimmung Seite 115 und folgende.

e) Bestimmung der festen, unlöslichen Fettsäuren (der Hehner'schen Zahl). Siehe die Ausführung dieser Bestimmung Seite 118, 119 und 120.

f) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. Siehe die Ausführung dieser Bestimmung Seite 61 und folgende.

g) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. 10 g Butterfett werden in einer Schale mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol verseift; die Seifenlösung wird mit einem gleichen Raumteile Wasser verdünnt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali verseift und die mit dem gleichen Raumteile Wasser verdünnte Seifenlösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen.

h) Nachweis fremder Farbstoffe. Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom spezifi-

1) Vgl. auch Seite 14 und 15

2) Vgl. Seite 67, Übungsbeispiel Nr. 3.

schen Gewicht 0,638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett erteilt diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.

Zum Nachweise gewisser Theerfarbstoffe werden 2 bis 3 g Butterfett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot.

i) Nachweis von Sesamöl.

α) Wenn keine Farbstoffe vorhanden sind, die sich mit Salzsäure rot färben, so werden 5 ccm geschmolzenes Butterfett mit 0,1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung (1 Raumteil farbloses Furfurol in 100 Raumteilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 mindestens $^1/_2$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rotfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen. (Baudouin'sche Reaktion.)

β) Wenn Farbstoffe vorhanden sind, die durch Salzsäure rot gefärbt werden, so schüttelt man 10 ccm geschmolzenes Butterfett in einem kleinen cylindrischen Scheidetrichter mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 etwa $^1/_2$ Minute lang. Die unten sich ansammelnde rotgefärbte Salzsäureschicht lässt man abfliessen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen geschmolzenen Fette nochmals 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 und schüttelt wiederum $^1/_2$ Minute lang. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch rot gefärbt, so lässt man sie abfliessen und wiederholt die Behandlung des geschmolzenen Fettes mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125, bis letztere nicht mehr rot gefärbt wird. Man lässt alsdann die Salzsäure abfliessen und prüft 5 ccm des so behandelten, geschmolzenen Butterfettes nach dem unter *α*) beschriebenen Verfahren auf Sesamöl. Zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande notwendig ist.

Untersuchung von Margarine.

Die Untersuchung der Margarine erfolge nach denselben Grundsätzen wie die der Butter. Ausserdem ist noch folgende Prüfung auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehalts der Margarine.

0,5 ccm des geschmolzenen, klar filtrierten Margarinefettes werden mit 9,5 ccm Baumwollsamenöl, das, nach dem unter i) beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung giebt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem unter i) angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muss die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten.

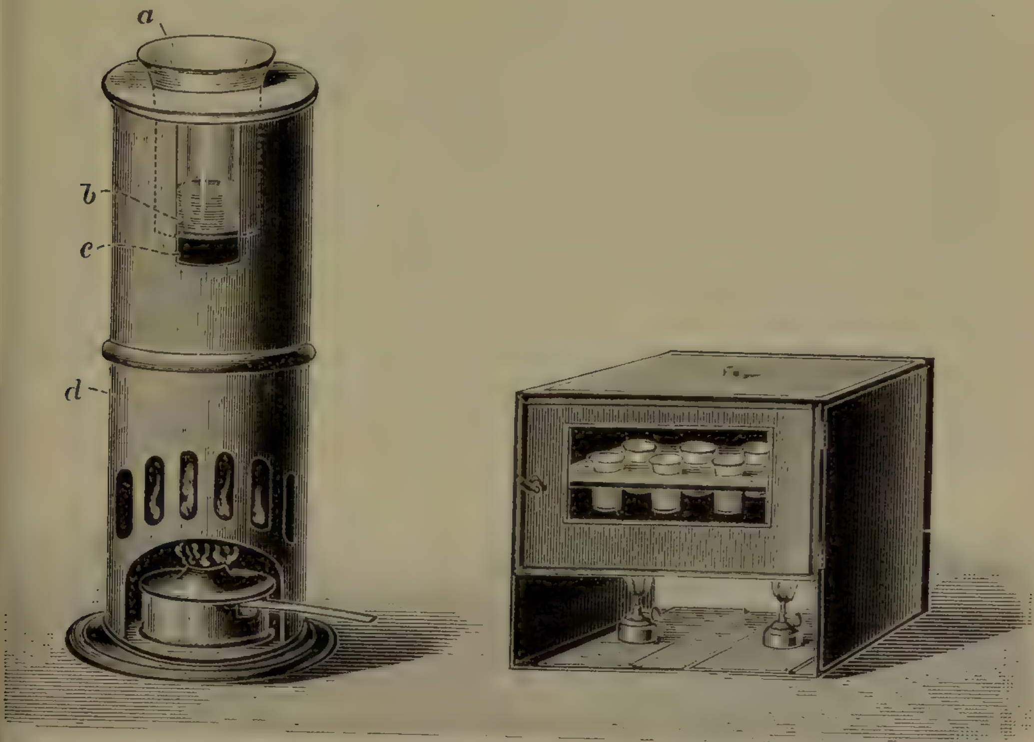


Abb. 78. Apparate zur Ausführung der Schmelzprobe der Butter nach Bischoff.

Um dem Laien eine schnelle Prüfung der Butter auf fremde Fette zu ermöglichen, hat Bischoff einen kleinen Apparat konstruiert (s. Abb. 78), welcher die Vornahme einer Schmelzprobe gestattet. Der Apparat *a* ist für eine Probe, der zweite Apparat für 6 gleichzeitig ausführbare Proben bestimmt. Die Gläschen, welche mit ca. 10 g der betreffenden Butter beschickt werden, erhitzt man über einer oder zwei Spirituslampen und beobachtet das Aussehen des geschmolzenen Fettes.

1) Reine gute Butter trennt sich beim Schmelzen in eine obere ölige, durchsichtige, klare oder nahezu klare Schicht und einen beträchtlichen Bodensatz von Nichtfettstoffen. Bei älterer reiner Butter erscheint die ölige Schicht zuweilen leicht getrübt. 2) Margarine, mit Rahm oder Milchzusatz innerhalb der gesetzlichen Grenzen hergestellt, schmilzt undurchsichtig und stark trübe. Sie bildet in der Regel nur einen geringen Bodensatz. 3. Mischbutter, aus Margarine und Naturbutter bereitet, zeigt je nach der Menge der zugemischten Margarine mehr oder weniger starke Trübungen des Fettes.

Diese Probe Bischoff's kann selbstverständlich nur als eine vorläufige angesehen werden. Sie gestattet, reine Butter von Margarine zu unterscheiden; in zweifelhaften Fällen kann nur die chemische Analyse Auskunft geben.

C. Beurteilung.

Verfälschungen der Butter bestehen in einer absichtlichen Vermehrung des Wasser- und Kochsalzgehaltes, ferner in einem Ersatz des Butterfettes durch andere minderwertige pflanzliche oder tierische Fette. Auch sind Zusätze von Konservierungsmitteln, wie Borsäure, Salicylsäure, Formaldehyd mehrfach in Butter beobachtet worden.

Bei der Beurteilung einer Butter hat man zunächst auf den Fettgehalt und auf die Beschaffenheit des Fettes Gewicht zu legen. Den „Vereinbarungen" zufolge soll eine marktfähige Butter mindestens 80% Fett enthalten. Der Gehalt an Kochsalz soll 2% nicht übersteigen. Butter mit geringerem Fett- und höherem Kochsalzgehalt ist vom Verkehr auszuschliessen; mineralische Beimengungen ausser Kochsalz und solche von Mehl, Kartoffelbrei, Käsemasse u. dergl. sind als Verfälschungen zu beanstanden.

Für die Beurteilung des Fettes auf Reinheit sind die Zahlen der kombinierten Reichert-Meissl-Wollny'schen und Köttstorfer'schen Methoden massgebend. Es beträgt im allgemeinen bei reinem Butterfett die Reichert-Meissl'sche Zahl 26—32 ccm, die Köttstorfer'sche Verseifungszahl 222—232 mg.

Der Säuregrad einer guten Tafelbutter liege unter 5°. Allerdings kann eine Butter mit höheren Säuregraden noch nicht als verdorben bezeichnet werden. Als verdorben muss jedoch eine Butter angesehen werden, die eine ranzige Beschaffenheit, ein

ekelerregendes Aussehen und ekelerregenden Geschmack und Geruch besitzt.

Eine künstliche Färbung kann, wenn es sich nicht um den Zusatz schädlicher Farbstoffe handelt, nicht beanstandet werden. Allerdings ist die Feststellung der Schädlichkeit der zugesetzten Farbstoffe oft schwierig zu führen und kann von dem Chemiker allein meist nicht bewirkt werden.

Für die Beurteilung der Margarine kommen die gleichen Anhaltspunkte, wie für die Butter in Betracht, mit Ausnahme derer für den Nachweis fremder Fette. Einem Gehalte von 4—6% Butterfett, welche Menge durch Verwendung von 10 Gewichtsteilen eines sehr fettreichen Rahmes sehr wohl in die Margarine gelangen kann, und welche daher als zulässig angesehen werden muss, würde die Reichert-Meissl'sche Zahl von 1,8—2,5 entsprechen, während das Margarinefett meistens die Zahl von 1,0 nicht übersteigt. Allerdings sind bei Margarine auch höhere Zahlen schon beobachtet worden, 4—8, und zwar dann, wenn zwei pflanzliche Fette, Palmkernöl und Kokosnussöl zur Herstellung der Margarine verwendet wurden. Der Nachweis dieser Fette in der Margarine lässt sich jedoch an den niedrigen Jodzahlen und den hohen Verseifungszahlen erkennen.

4. Käse.

A. Zusammensetzung.

Käse ist das aus süsser oder saurer, fettreicher oder teilweise oder vollständig entrahmter Milch gewonnene, in bestimmte Formen gebrachte und durch besondere Behandlung eigenartig veränderte Caseïn. Je nachdem die Abscheidung desselben aus süsser Milch durch Zusatz von Lab oder aus säuernder Milch freiwillig erfolgte, unterscheidet man Labkäse und Sauermilchkäse. Auch das Albumin der Milch kann zur Käsebereitung verwendet werden. In diesem Falle geschieht die Abscheidung, indem man die von dem Caseïn befreite Milch, die Molke, nach vorherigem Zusatze von saurer Molke kocht.

Der Grad der Entrahmung der zur Käsebereitung benutzten Milch ist von Einfluss auf die Beschaffenheit des Käses:

Fett- oder Vollmilchkäse erhält man, wenn unentrahmte Milch zur Verwendung kam;

Halbfette Käse, wenn eine teilweise entrahmte Milch vorlag;

Magerkäse, wenn zur Käsebereitung entrahmte Milch benutzt wurde;

Rahmkäse wird das aus Rahm oder aus Gemischen von Rahm und Vollmilch bereitete Produkt genannt.

Je nach der Art der Milch unterscheidet man Kuhmilch-, Ziegenmilch-, Schafmilch- u. s. w. Käse. Die Labkäse der Kuhmilch teilt man ein in Hartkäse und Weichkäse.

Die Veränderungen, denen das Caseïn bei der Käsebildung unterworfen ist, werden als Reifen des Käses bezeichnet. Hierbei findet ein Gewichtsverlust statt, und die Stickstoffsubstanz erleidet eine weitgreifende Zersetzung. Während frischer Käse sauer reagiert, nimmt er beim Älterwerden alkalische Reaktion an. Man nennt ihn dann überreif. Es bilden sich eine Reihe organischer Basen: Leucin, Tyrosin, Butylamin, Äthylamin bis hinab zu Ammoniak. Als Ursache dieser Veränderungen ist eine mit Gasentwickelung verbundene Gärung anzusprechen, welche durch Ferment-Organismen hervorgerufen wird.

L. Adametz hat aus Emmenthaler- und sog. Haus-Käse 19 verschiedene Spaltpilzarten und Hefespecies rein gezüchtet, und zwar 5 der Gattung Micrococcus, 4 der Gattung Sarcina und 7 der Gattung Bacillus zugehörig, während die drei Hefearten zu der von Hansen aufgestellten Gruppe Torula gerechnet werden.

In Emmenthaler Käse sind gegen 850000 Bakterien in 1 g Käse, in dem sog. Hauskäse bis 5600000 in 1 g geschätzt worden. Besonders die äussere, die Speckschicht des Käses ist reich an Bakterien.

Anormale Veränderungen des Käses, sog. Käsefehler sind folgende:[1])

Das Blähen des Käses ist auf das Vorhandensein einer zu grossen Anzahl gasbildender Mikroorganismen, wobei in den meisten Fällen der Milchzucker das Material liefert, zurückzuführen. Das Blauwerden der Käse ist die Folge einer in der Milch enthaltenen Bakterienart, ebenso das Rotwerden, während das Schwarzwerden der Käse durch die Thätigkeit eines Hefepilzes bewirkt wird. Bei überreifen Hart- und Weichkäsen, insbesondere bei wasserreichen, überreifen, mageren

1) Vergl. „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genussmittel". I. Heft. Verlag von Julius Springer, Berlin 1897.

Backsteinkäsen zeigt sich häufig eine starke Missfärbung der Käsemasse in's Gelbliche oder Graue. Auch diese Erscheinung ist vermutlich durch das Überhandnehmen einer bestimmten Bakterienart bedingt. Das Bitterwerden der Käse soll auf ein durch die Thätigkeit gewisser peptonisierender Bakterien gebildetes peptonartiges Produkt zurückzuführen sein. Das Weissschmierigsein der Käse tritt ein, wenn der Käsekeller zu kalt und zu feucht ist; das Schimmeligwerden, wenn in Folge trockener Luft im Keller die Rinde der Käse sich spaltet und Schimmelpilze Gelegenheit haben, sich in den Spalten festzusetzen. Das Laufen der Weichkäse besteht in einer teilweisen Verflüssigung der reifen und überreifen Teile der Käsemasse durch die Einwirkung der Wärme.

Für die verschiedenen Käsearten giebt J. König folgende mittlere Zusammensetzung an:

	Wasser	Stickstoff-substanz	Fett	Mineral-stoffe	In der Trockensubstanz: Stickstoff-substanz	Fett
Rahmkäse	36,31%	18,84%	40,71%	3,10%	29,60%	63,96%
Fettkäse	38,00 „	25,35 „	30,25 „	4,97 „	40,89 „	48,79 „
Halbfettkäse	39,79 „	29,67 „	23,92 „	4,73 „	49,23 „	39,68 „
Magerkäse	46,00 „	34,06 „	11,65 „	4,87 „	63,08 „	21,58 „

Hiernach und nach Vorschlägen von Herz entfallen auf je 1 Teil Fett

	bei überfetten oder Rahmkäsen	Vollfett-Käsen	Fetten Käsen	Halbfetten Käsen
weniger als	0,67	0,67—1,25	1,25—2,0	2,0—3,0

bei Mager-Käsen
mehr als 3 Teile fettfreie Trockenmasse.

B. Untersuchung.

Für die Untersuchung von Käsen hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende Anweisung erlassen:

a) Probenentnahme und Vorbereitung der Käseproben.

Der zur Untersuchung gelangende Teil des Käses darf nicht nur der Rindenschicht oder dem inneren Teile entstammen, sondern

muss einer Durchschnittsprobe entsprechen. Bei grossen Käsen entnimmt man mit Hilfe des Käsestechers senkrecht zur Oberfläche ein cylindrisches Stück, bei kugelförmigen Käsen einen Kugelausschnitt. Kleine Käse nimmt man ganz in Arbeit. Die zu entnehmende Menge soll mindestens 300 g betragen.

Die Versendung der Käseproben muss entweder in gut gereinigten, schimmelfreien und verschliessbaren Gefässen von Porzellan, glasiertem Thone, Steingut oder Glas oder in Pergamentpapier eingehüllt geschehen. Harte Käse zerkleinert man vor der Untersuchung auf einem Reibeisen; weiche Käse werden mittels einer Reibekeule in einer Reibschale zu einer gleichmässigen Masse verarbeitet.

b) Ausführung der Untersuchung.

Die Auswahl der bei der Käseuntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob Milchfettkäse oder Margarinekäse vorliegt, so genügt die Untersuchung des Käsefettes.

1. Bestimmung des Wassers.

Die Wasserbestimmung kann mit der Bestimmung des Fettes verbunden werden. Man verfährt dabei folgendermassen:

2,5—5 g in kleine Würfel geschnittene Hartkäse werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen genau abgewogen und auf 40° erwärmt, das Kölbchen wird darauf unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, um einen Teil des Wassers zu entfernen. Dies Erwärmen und Evakuieren wird so lange wiederholt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der entwässerte Rückstand wird zu wiederholten Malen mit kaltem Äther digeriert, die ätherische Lösung des Fettes jedes Mal durch ein gewogenes, zuvor mit Äther ausgezogenes Filter gegossen und der Rückstand in einem Schälchen zerdrückt. Nach nochmaligem Auswaschen mit Äther wird der Rückstand auf das Filter gebracht, dort wiederholt mit Äther nachgewaschen und zuletzt mit dem Filter in einen Extraktionsapparat gebracht, um ihn dort noch längere Zeit mit Äther auszuziehen. Dabei empfiehlt es sich, die Masse einige Male aus dem Extraktionsapparate herauszunehmen und wieder zu zerkleinern.

Den Rückstand trocknet man bei 100—105° in einem Trockenschranke, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Die ätherischen Lösungen sammelt man in einem zuvor gewogenen Kölbchen, destilliert den Äther ab, trocknet das zurückbleibende Fett im Dampftrockenschrank und wägt es.

Aus der Differenz des Gewichtes der ursprünglich verwendeten Käsemasse und der entfetteten Trockensubstanz ergiebt sich die Menge des Wassers, vermehrt um die Menge des Fettes; zieht man die letztere hiervon ab, so erhält man die Menge des Wassers.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sowohl die für das Wasser wie für das Fett gefundenen Zahlen einige andere Körper mit einschliessen. Mit dem Wasser können beim Erwärmen einige andere flüchtige Stoffe (Ammoniak und in geringer Menge vorhandene andere Zersetzungsprodukte) fortgehen, und der Äther löst ausser dem Fette auch noch andere Stoffe, wie z. B. Milchsäure, auf. Wenn diese Mengen im allgemeinen auch nicht besonders ins Gewicht fallen, so ist es doch zweckmässig, bei sauren Käsen, insonderheit bei Sauermilchkäsen, die Käseprobe für die Fettbestimmung mit Sodalösung bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaktion zu versetzen, den Käse zu trocknen und dann erst die Wasser- und Fettbestimmung in der beschriebenen Weise vorzunehmen.

Das Wasser kann auch in der Weise bestimmt werden, dass 3—5 g Käsemasse in einer Platinschale mit geglühtem Sande zerrieben und im Dampftrockenschranke bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet werden. (Vgl. Seite 32.)

2. Bestimmung des Fettes.

Die Bestimmung des Fettes kann nach Nr. 1 erfolgen, oder man bringt 3—5 g Käsemasse in einen Mörser, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet, und erwärmt den Mörser einige Stunden im Dampftrockenschranke. Darauf zerreibt man die Masse mit Sand, füllt diese Mischung in eine entfettete Papierhülse, spült die Schale mit entwässertem Äther aus und extrahiert in einem Soxhlet-Apparat mit Äther. Die Käsesandmischung wird darauf nochmals zerrieben und wiederum 2 Stunden extrahiert. Schliesslich wird der Äther abdestilliert, der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und gewogen.

3. Bestimmung des Gesamtstickstoffs.

1—2 g Käsemasse werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,5 g Kupfersulfat

gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; man verfährt dann weiter, wie auf Seite 48 und folgenden Seiten angegeben.

4. Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen.

15—20 g Käsemasse werden bei etwa 40° C. getrocknet und die getrocknete Masse in der unter Nr. 1 und 2 angegebenen Weise mit Äther extrahiert. 10 g der fettfreien Trockensubstanz verreibt man mit Wasser zu einem dünnflüssigen Breie, spült diesen in einen 500 ccm-Kolben, füllt mit Wasser bis zu etwa 450 ccm auf und lässt das Ganze unter zeitweiligem Umschütteln 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann füllt man die Flüssigkeit bis zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. 100 ccm Filtrat werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas eingedampft und der Rückstand mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,5 g Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos wird. Zur Bestimmung des Stickstoffs verfährt man dann weiter wie auf Seite 48 und folgenden Seiten angegeben.

5. Bestimmung der freien Säure.

10 g Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge vereinigt, filtriert und auf 200 ccm aufgefüllt. In 100 ccm der Flüssigkeit titriert man nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleïnlösung die freie Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge. Die Säure des Käses ist auf Milchsäure zu berechnen; 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge entspricht 0,009 g Milchsäure.

6. Bestimmung der Mineralbestandteile.

5 g Käsemasse werden in einer Platinschale mit kleiner Flamme verascht.

7. Untersuchung des Käsefettes auf seine Abstammung.

a) Abscheidung des Fettes aus dem Käse.

α) 200—300 g zerkleinerte Käsemasse werden im Trockenschrank auf 80 bis 90° C. erwärmt. Nach einiger Zeit schmilzt das Käsefett ab; es wird abgegossen und durch ein trockenes Filter filtriert.

β) 200 g Käsemasse werden mit Wasser zu einem Breie angerieben. Der Brei wird mit so viel Wasser in eine Flasche von 500—600 ccm Inhalt mit möglichst weitem Halse gespült, dass insgesamt etwa 400 ccm verbraucht werden. Schüttelt oder centrifugiert man die geschlossene Flasche, so scheidet sich das Käsefett in der Form von Butter oder Margarine an der Oberfläche ab.

Die Butter oder Margarine wird abgehoben, mit Eis gekühlt, ausgeknetet, geschmolzen und das Fett durch ein trockenes Filter filtriert.

b) Untersuchung des Käsefettes. Das Käsefett wird nach denselben Grundsätzen wie Butterfett untersucht (siehe II, 3. Butter und Margarine). Handelt es sich um Margarinekäse, so ist noch folgende Prüfung des Käsefettes auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehalts des Käsefettes. 1 ccm Käsefett wird mit 9 ccm Baumwollsamenöl, das, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung giebt, vermischt. Hat das Käsefett den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muss die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten.

C. Beurteilung.

Verfälschungen des Käses kommen wohl nur selten vor. Sie können bestehen in billigeren Zusätzen, z. B. Kartoffelmehl, doch dient dieses übrigens auch zur Herstellung einer bestimmten Käsesorte, des sog. Kartoffelkäses. Von mineralischen Zusätzen können Gyps, Kreide u. s. w. in Frage kommen.

Eine Verfälschung neueren Datums besteht in der Unterschiebung des Margarinekäses für Naturkäse. Hierüber giebt die Untersuchung des aus dem Käse abgeschiedenen Fettes (siehe unter 7 *a* und *b*) hinreichende Auskunft.

Soll festgestelt werden, ob Voll- oder Magermilch zur Bereitung des Käses benutzt wurden, so dient zur Entscheidung dieser Frage die Ermittelung des Verhältnisses von Stickstoffsubstanz zum Fett. Im Vollmilchkäse ist der Fettgehalt höher als der Gehalt an Stickstoffsubstanz. Liegt das umgekehrte Verhältnis vor, so handelt es sich um Halbfett- oder Magerkäse.

Die mit Käsefehlern behafteten Käse müssen als minderwertig bezeichnet werden.

Als zufällige, bez. giftige Beimengungen sind kleine Mengen Blei, Kupfer, Zinn zu betrachten, welche aus den Herstellungsgefässen oder von der Verpackung (z. B. von bleihaltiger Zinnfolie) herrühren, und das sog. Käsegift. Über die chemische Natur des letzteren ist unsere Kenntnis noch in Dunkel gehüllt. Das Vorhandensein von Käsegift lässt sich daher zur Zeit nicht auf chemischem, sondern nur auf physiologischem Wege feststellen.

III. Schweinefett.

A. Zusammensetzung.

Schweinefett ist das meist aus dem Eingeweidefett (Nierenfett, Schmer, Liesen, Flohmen) oder auch aus dem Darmfett (Gekröse) des Schweines durch Ausschmelzen über freiem Feuer gewonnene und von den Rückständen (den Grieben) befreite Fett. Nur selten werden auch das Rückenfett (der Speck) oder Fett von anderen Körperteilen des Schweines zum Ausschmelzen verwendet. Zur Bereitung des aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika zu uns in grossen Mengen gelangenden Schweinefettes dienen die sämtlichen Fettbestandteile des Schweines, aus welchen in eisernen Kesseln unter Druck durch unmittelbare Einwirkung von Dampf das Fett ausgelassen und unter der Bezeichnung Dampfschmalz oder Rohschmalz (steam lard) in den Handel gebracht wird. Eine „Raffination" dieses Schmalzes wird in der Weise bewirkt, dass man bei niedriger Temperatur die flüssig bleibenden Anteile, das „Schmalzöl", auspresst.

Das Schweinefett besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Tristearin, Tripalmitin und Trioleïn, dem in kleiner Menge, ca. 0,25%, freie Fettsäuren beigemischt sind. Der Schmelzpunkt des Schweinefettes liegt zwischen 35 und 38° C. Die abgeschiedenen Fettsäuren schmelzen gegen 37° C. und erstarren gegen 34° C. Das spezifische Gewicht bei 15° C. beträgt 0,934—0,938, bei 100° C. = 0,861.

Als Verfälschungen des Schweinefettes führen die „Vereinbarungen" auf:

1. Zusatz von Pflanzenfetten, vornehmlich Baumwollsamenöl und Baumwollsamenstearin (Cotton-Stearin), ferner Erdnuss-, Sesam-, Palmkern-, Kokosöl.

2. Zusatz von „Presstalg", Rindstalg oder Hammeltalg zur Erhöhung der Konsistenz.

3. Gleichzeitiger Zusatz von Talg und Pflanzenfetten.

4. Zusatz von gewichtsvermehrenden fremden Stoffen ausser Fetten, sowie das vereinzelt beobachtete teilweise Verseifen zur Bindung grösserer Wassermengen.

B. Untersuchung.

Für die Untersuchung von Schweinefett hat der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende Anweisung gegeben:

Probenentnahme.

Die Entnahme der Proben geschieht nach denselben Grundsätzen, wie bei der Butter.

Ausführung der Untersuchung.

Bei der Untersuchung des Schweineschmalzes sind die refraktometrische Prüfung, die Bestimmung der Jodzahl und die Prüfungen auf Pflanzenöle stets auszuführen, die übrigen Verfahren nur unter besonderen Umständen.

1. Bestimmung des Wassers.

Die Bestimmung des Wassers ist nur dann erforderlich, wenn beim Schmelzen der Schmalzprobe sich dessen Gegenwart zu erkennen giebt. Sie erfolgt dann in gleicher Weise, wie bei der Butter.

2. Bestimmung der Mineralbestandteile.

10 g Schmalz werden geschmolzen und durch ein getrocknetes, dichtes Filter von bekanntem, geringem Aschengehalte filtriert. Man entfernt die grösste Menge des Fettes von dem Filter durch Waschen mit entwässertem Äther, verascht alsdann das Filter und wägt die Asche.

3. Bestimmung des Fettes.

Man erhält den Fettgehalt des Schmalzes, indem man die Werte für den Gehalt an Wasser und Mineralbestandteilen von 100 abzieht.

4. Untersuchung des klar filtrierten Schmalzes.

a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes. (Vgl. Seite 14 und 15.)

b) Bestimmung des Brechungsvermögens. (Vgl. Seite 18 und folgende.)

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrads). (Vgl. Seite 67.)

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meissl'schen Zahl). (Vgl. Seite 115.)

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorfer'schen Zahl). S. Seite 116.

f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehner'schen Zahl). (Vgl. Seite 118, 119, 120.)

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. (Vgl. Seite 61 und folgende.)

h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. (Vgl. Seite 221, g.)

i) Nachweis von Sesamöl. (Vgl. Seite 222, i.)

Diese Bestimmungen erfolgen in derselben Weise, wie bei dem Butterfette mit folgenden Abweichungen:

1. Will man sich bei der Bestimmung des Brechungsvermögens eines besonders eingerichteten Thermometers bedienen, so muss es ein solches sein, das auch für Schweineschmalz bestimmt ist und eine dem entsprechende Einteilung besitzt.
2. Bei dem Nachweise des Sesamöls ist auf Theerfarbstoffe keine Rücksicht zu nehmen.

k) Nachweis von Baumwollsamenöl.

Hierzu bedarf man folgender Lösungen:

I. 1 g Silbernitrat wird in 200 g reinem Alkohol von 98 Volumprozent gelöst und die Lösung mit 0,1 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,153 und 40 g Äther versetzt; die schwach saure Mischung wird filtriert (Bechi's Lösung).

II. Man mischt 100 g reinen Amylalkohol (Siedepunkt 130 bis 132° C.) und 15 g Rapsöl.

Zunächst hat man sich davon zu überzeugen, dass beim Erhitzen einer Mischung der beiden Reagenzien keine Reduktion des Silbernitrats eintritt, indem man 1 ccm der Silbernitratlösung und 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung mit einander mischt, gut durchschüttelt und an einem gegen die Einwirkung des Tageslichts geschützten Orte 1/4 Stunde im kochenden Wasserbad erhitzt. Hierbei darf nicht die geringste Bräunung oder Schwärzung eintreten, wenn die Reagenzien brauchbar sein sollen.

Ist die Brauchbarkeit der Reagenzien erwiesen, so bringt man 5 ccm geschmolzenes und klar filtriertes Schmalz in ein dünnwandiges Kölbchen, fügt 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, erwärmt die Mischung im Wasserbade bis zur Lösung, giebt dann 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung und 1 ccm der Silbernitratlösung zu, schüttelt das Ganze gut durch, hängt das Kölbchen an einem vor der Einwirkung des Tageslichts geschützten Orte ins kochende Wasserbad und belässt es genau 1/4 Stunde darin. Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl tritt eine Reduktion des Silbernitrats ein,

wobei die Mischung eine tiefbraune bis schwarze Färbung annimmt.

l) Nachweis von Pflanzenölen im Schmalz mit Phosphormolybdänsäure.

1 g des geschmolzenen, klar filtrierten Schmalzes löst man in einem dickwandigen, mit Stöpsel verschliessbaren Probierröhrchen in 5 ccm Chloroform, setzt 2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natron und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig durch. Bei Abwesenheit von fetten Ölen bleibt das Gemisch gelb, bei deren Anwesenheit jedoch tritt eine Reduktion ein: die Mischung nimmt eine grünliche, bei bedeutenden Zusätzen eine smaragdgrüne Färbung an. Durch Vergleich mit reinem Schmalz lässt sich der Unterschied zwischen gelb und grün leichter beobachten. Lässt man einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere (Chloroform) erscheint wasserhell, während die obere grün gefärbt ist. Man vermeide niedere Temperaturen, damit sich das Fett nicht in festem Zustande wieder abscheidet. Macht man die saure Mischung mit Ammoniak alkalisch, so geht die grüne Farbe in Blau über, dessen Intensität der vorherigen Grünfärbung entspricht. Ein nur schwach blauer Schimmer ist unberücksichtigt zu lassen. (Welmanns' Probe.)

m) Nachweis von Phytosterin (aus zugesetzten Pflanzenölen herrührend) im Schmalz. Siehe Seite 90.

C. Beurteilung.

Enthält ein Schweinefett mehr als Spuren Wasser und Mineralstoffe, so ist es zu beanstanden. J. König hat in reinem Schweineschmalz 0,14—1,26% Wasser beobachtet.

Für die Beurteilung der Reinheit, bez. Unverfälschtheit eines Schweinefettes geben die wichtigsten Anhaltspunkte die Jodzahl, die Farbreaktionen nach Bechi und Welmanns, sowie der Schmelzpunkt und die Krystallform des aus dem Fett abgeschiedenen Cholesterins.

Die Jodzahl bei reinem Schweinefett schwankt zwischen 46 und 64. Ein Zusatz von Baumwollsamenöl oder Sesamöl, deren Jodzahlen bei 112 liegen, bewirkt daher eine Erhöhung, Rindertalg mit der Jodzahl 36—44 eine Erniedrigung der Jodzahl. Liegt jedoch eine Kombination zweier Fette vor, von

denen das eine eine niedrige (z. B. Rindertalg), das andere eine hohe (z. B. Baumwollsamenöl) besitzt, so kann die Bestimmung der Jodzahl einen Aufschluss über die Echtheit eines Schweinefettes nicht erbringen. Auch versagt die Jodzahl bei älterem Schweinefett, das eine grössere Menge freier Fettsäuren enthält. Mit der Zunahme dieser ist, wie Amthor, Zink, Spaeth nachgewiesen haben, eine Abnahme der Jodzahl verbunden. Eine unter 46 liegende Jodzahl kann aber auch von einem Gehalt des Schweinefettes an Kokosnussöl (Jodzahl = 9,4) oder Palmkernöl (Jodzahl = 17,5) herrühren. Diese beiden Fette lassen sich jedoch leicht an der hohen Verseifungszahl und an der relativ hohen Reichert-Meissl'schen Zahl erkennen.

	Schweinefett	Kokosnussöl	Palmkernöl
Verseifungszahl	195,8	257,3—268,4	247,6
Reichert-Meissl'sche Zahl	0,45	7,5	4,8

Die Anwesenheit von Pflanzenölen (Baumwollsamenöl, Sesam-, Arachisöl) in Schweinefett lässt sich durch die Farbreaktionen nach Bechi oder Welmanns führen. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass beide Reaktionen eintreten können, ohne dass ein Pflanzenfett vorhanden ist, wenn nämlich dem Schweinefett beim Ausschmelzen ein Zusatz von Zwiebeln oder dergl. gegeben wurde. Und andrerseits können die Reaktionen selbst bei Anwesenheit von Pflanzenfetten ausbleiben, wenn diese zwecks Entsäuerung oder Entfärbung der Einwirkung chemischer Reagenzien oder höheren Temperaturen ausgesetzt wurden. Des weiteren ist zu beachten, dass bei Anstellung dieser Farbreaktionen auf geringe Verfärbungen keine Rücksicht genommen werden darf: es muss z. B. bei der Welmanns'schen Reaktion eine deutliche Grünfärbung auftreten. Eine schwache Grüngelbfärbung ist zu vernachlässigen.

Ein wichtiges Hilfsmittel für den Nachweis von Pflanzenfett in einem Schweinefett wird neuerdings in der Abscheidung und Prüfung des Cholesterins erblickt. (Siehe Seite 90.)

Bei der Schwierigkeit der Beurteilung eines Schweinefettes auf seine Reinheit, bez. Unverfälschtheit, wird man sich mit dem einen oder dem anderen auf Verfälschung lautenden Prüfungsergebnis nicht begnügen dürfen, sondern wird alle durch die Analyse gewonnenen Zahlenergebnisse und sonstige Hilfsmittel für die Beurteilung heranziehen müssen.

IV. Speisefette und Öle.

Ausser der Butter und dem Schweinefett finden zu Speisezwecken Verwendung von **tierischen Fetten:** das Rindsfett (Rindertalg), das Hammelfett (Hammeltalg), Gänsefett; von **pflanzlichen Fetten,** bez. **Ölen:** die Kokosnussbutter, das Olivenöl, Leinöl, Sesamöl, Erdnussöl, Mohnöl, Rüböl, Bucheckernöl.

Von diesen sind sog. trocknende Öle Leinöl und Mohnöl.

A. Zusammensetzung.

Das **Rindsfett** (Rindertalg) wird durch Ausschmelzen des Eingeweidefettes (Bandelfettes), des Herz-, Lungen-, Stich- und Netzfettes der Rinder bereitet. Der Gebrauch des Rindsfettes zu Speisezwecken ist ein verhältnismässig geringer, hingegen finden die niedriger schmelzenden, bei normaler Temperatur flüssig bis halbflüssig bleibenden Glyceride als Oleomargarin zur Herstellung von Margarine Verwendung. Zu dem Zwecke wird der durch Ausschmelzen bei 60—65° C. und Abgiessen von den Verunreinigungen befreite Talg (premier jus) auf 30° C. abgekühlt, bei welcher Temperatur die höher schmelzenden Glyceride (besonders das Glycerid der Stearinsäure) auskrystallisieren. Diese Ausscheidungen werden abgepresst (Presstalg) und in der Kerzenfabrikation auf Stearinsäure, bez. Palmitinsäure verarbeitet. Das abgepresste Fett, in welchem neben den Glyceriden der Fettsäuren besonders Ölsäureglycerid enthalten ist, heisst Oleomargarin.

Das **Hammelfett** (Hammeltalg) findet zu Speisezwecken gleichfalls nur geringe Verwendung. Es wird durch Ausschmelzen des Eingeweidefettes der Hammel, Schafe, Ziegen gewonnen.

Gänsefett ist das Eingeweide- und Brustfett der Gänse, besitzt eine körnige Konsistenz, einen niedrigen Schmelzpunkt und findet als Speisefett, oft mit Schweinefett vermischt, um eine festere Konsistenz zu erzielen, weitgehende Anwendung im Haushalt. Neben Oleïn, Palmitin und Stearin enthält es auch in kleiner Menge Caprin.

Kokosnussbutter (Kokosnussöl) ist das durch Pressen der Samenkerne (Copra) von Cocos nucifera L. (Palmae, Cocoëae), worin es bis gegen 70% vorkommt, gewonnene Fett. Es ist weiss oder gelblich und besitzt bei normaler Temperatur butterartige Konsi-

stenz. Neben Palmitin und Triolein sind im Kokosnussöl in nicht unwesentlicher Menge die Triglyceride der Laurinsäure und Myristinsäure, sowie in kleiner Menge die Triglyceride der Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure enthalten.

Das Kokosnussfett wird nach einem besonderen Verfahren gereinigt, um das leicht zur Ranzidität neigende Fett besser haltbar zu machen, und als Speisefett neuerdings sehr vielfach benutzt.

Olivenöl (Baumöl, Provenceröl) ist das über 30% in den eiförmigen, länglichen oder kugeligen Steinfrüchten des Ölbaumes, Olea europaea L. (Oleaceae, Oleoideae) enthaltene und aus dem Fruchtfleische durch Pressen gewonnene fette Öl. Die Farbe des Olivenöls ist goldgelb bis grün (von Chlorophyllgehalt herrührend). Im Olivenöl sind ca. 28% feste Glyceride (Palmitin, Stearin und wenig Arachin) und ca. 72% flüssige Triglyceride enthalten. Die letzteren bestehen aus den Glycerinestern der Ölsäure und Linolsäure.

Je nach der zur Ölgewinnung benutzten Art der Oliven, ihrem Reifezustand, je nach der Stärke des Pressens werden verschiedenartige Handelsprodukte erhalten. Am geschätztesten und für Speisezwecke vorwiegend in Betracht kommende Sorten sind das Jungfernöl, Provencer- und Aixer-Öl.

Leinöl ist das zu 30—35% in den Lein- (Flachs-) Samen, Linum usitatissimum L. (Linaceae) vorkommende und daraus durch Pressen gewonnene Öl. Es enthält 10—15% Stearin, Palmitin, Myristin und 85—90% flüssige Glyceride, deren Säuren aus ca. 5% Ölsäure, 15% Linolsäure, 15% Linolensäure und 65% Isolinolensäure bestehen.

Leinöl findet im frischen Zustand als Speiseöl in Mittel-, Süddeutschland und am Rhein häufig Verwendung.

Sesamöl ist das gegen 55% in den Samen des morgenländischen Sesams, Sesamum orientale L. und Sesamum indicum L. (Sesameae) vorkommende fette Öl. Durch Pressung lassen sich aus den Samen nach Shinn gegen 48% Öl gewinnen. Es besteht aus den Triglyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Charakteristisch für das Sesamöl ist die Baudouinsche Reaktion (siehe Butter, Nachweis von Sesamöl).

Das Sesamöl muss der Kunstbutter, um diese durch eine chemische Reaktion kennzeichnen zu können, in bestimmter Menge zugesetzt werden (vgl. „Margarine").

Erdnussöl (Arachisöl) ist das zu ca. 50% in den Erdnüssen (Erdmandeln, Erdbohnen, Erdeicheln), Arachis hypogaea L. (Legu-

minosae, Hedysareae) vorkommende und durch Pressung gewonnene fette Öl. Der feste Anteil desselben besteht aus den Triglyceriden der Arachinsäure, Lignocerinsäure und Palmitinsäure (?), der flüssige Anteil aus den Triglyceriden der Ölsäure, Linoleïnsäure und Hypogaeasäure (?).

Das Erdnussöl wird für sich zu Speisezwecken, vielfach und besonders jedoch zur Verfälschung des Olivenöls benutzt.

Mohnöl wird aus den Samen des Mohnes, Papaver somniferum L. (Papaveraceae, Papavereae) gewonnen, worin es zu ca. 60% vorkommt. Man unterscheidet „weisses Mohnöl", das einen gelblichen bis goldgelben Farbenton besitzt von dem „roten Mohnöl", das von der zweiten Pressung herrührt. Mohnöl besteht aus Stearin, Palmitin, Oleïn, Linoleïn und Linoleniin. Sein Gebrauch als Speiseöl ist ein beschränkter.

Rüböl (Rübsenöl, Rapsöl, Kohlsaatöl) ist das zu 40—50% im Rapssamen, Brassica Napus L. (Cruciferae, Brassicinae) vorkommende und daraus durch Pressung gewonnene fette Öl. Es ist hellgelb, besitzt einen eigentümlichen Geruch und besteht im Wesentlichen aus den Triglyceriden der Ölsäure, Stearinsäure und Erucasäure. Rüböl wird zur Verfälschung des Olivenöls benutzt.

Bucheckernöl wird aus den Samen der Früchte der Rotbuche, Fagus silvatica L. (Fagaceae, Fageae) gewonnen. Kalt gepresst hat es einen milden, warm einen scharfen Geschmack. Es ist ein hellgelbes Öl und besteht im Wesentlichen aus Trioleïn, demgegenüber Tripalmitin und Tristearin erheblich zurücktreten.

Das Bucheckernöl ist in einigen Gegenden Deutschlands ein beliebtes Speiseöl.

(Siehe Tabelle Seite 240.)

B. Untersuchung.

Die Untersuchung der Speisefette und Öle erfolgt nach den gleichen Grundsätzen wie die des Butterfettes und des Schweineschmalzes mit folgenden Abweichungen, welche der Bundesrat in seiner Sitzung vom 22. März 1898 erlassen hat:

a) Bei festen Speisefetten.

Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muss man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen.

Die physikalischen und chemischen Konstanten der Speisefette und Öle [1]).

	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	Erstarrungs-punkt	Schmelzpunkt der Fettsäuren	Erstarrungspunkt der Fett-säuren	Ver-seifungs-zahl	Reichert-Meissl'-sche Zahl	Hehner'-sche Zahl	Jodzahl	Refraktometer-Anzeige
Rindsfett . .	0,940—0,953	37° C.	44,5—46° C.	43,5—45° C.	193—198	0,5	95,4—96	35,4—40	49 bei 40° C.
Hammelfett .	0,935—0,953	32—36° C.	47—56,5° C.	41—46° C.	195,2		95,51	34,8—46	
Gänsefett . .	0,923—0,93	18—20° C.	38—40° C.	31—32° C.	191—196	0,2—0,3	94,5—95,8	58,7—66,4 (Rözsényi) 71,5 (Erban u. Spitzer)	50—50,5 bei 40° C.
Kokosnuss-butter . . .	0,926	14—20,5° C.	24,65° C.	21,85° C.	246—268,4	7,5	83,8—90,5	8,4—8,9	33,5—35,5 bei 40° C.
Olivenöl . . .	0,9178	2° C.	23,98—28,5° C.	17—24,6° C.	188—196	0,6	94—96	79,5—88,0	62—62,5 bei 25° C.
Leinöl	0,932—0,937	—15 bis —27° C.	17—24° C.	13—17,5° C.	187,6—195			171—190	87,5 bei 25° C.
Sesamöl . . .	0,921—0,924	—3 bis —6° C.	21—31,5° C.	21—28,5° C.	187—199	0,7	95,6—95,86	103—111,7	67—69 bei 25° C.
Erdnussöl . .	0,916—0,920	—3 bis —7° C.	27,7—33° C.	22—29,5 C.	189—197		95,86	87—105	65,8—67,5 bei 25° C.
Mohnöl . . .	0,924—0,937	—18° C.	20—21° C.	15,4—16,5° C.	190,1—197,7		95,38	134—143,3	72—74,5 bei 25° C.
Rüböl	0,9112—0,9175	—1 bis —10° C.	16—21 C.	11,7—18° C.	171—179	0,6—0,8	95	97—105	68 bei 25° C.
Buchekernöl	0,920—0,9225	—17 bis —17,5° C.	23—24 C.	17° C.	191—196,25		95,16	104,4—111,2	

1) Die in dieser Tabelle aufgeführten Zahlen stellen die Grenzen der von verschiedenen Autoren ermittelten Werte dar.

b) Bei Ölen.

1. Probenentnahme und Vorbereitung der Öle zur Untersuchung.

Aus dem gut gemischten Ölvorrate sind mindestens 100 g Öl zu entnehmen; die Ölproben sind in reinen, trockenen Glasflaschen, die mit Kork oder eingeriebenen Glasstöpseln verschliessbar sind, aufzubewahren und zu versenden. Falls die Öle ungelöste Bestandteile enthalten, sind sie zu erwärmen und, wenn sie dann nicht vollkommen klar sind, durch ein trockenes Filter zu filtrieren.

2. Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren.

Bei flüssigen Fetten bestimmt man vielfach den Schmelz- und Erstarrungspunkt der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren.

Falls die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hehner ausgeführt wurde, können die gewogenen Fettsäuren zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes benutzt werden. Die Ausführung der letzteren erfolgt in derselben Weise, wie bei den festen Fetten.

Vgl. auch Allgemeiner Teil I. Physikalische Methoden Seite 15.

3. Bestimmung des Brechungsvermögens.

Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muss man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen. Die Ablesung ist hier häufig erschwert und ungenau, da infolge des verschiedenen Zerstreuungsvermögens der Öle und des dadurch hervorgerufenen Auftretens breiter farbiger Bänder der beleuchtete und der unbeleuchtete Teil des Gesichtsfeldes nicht durch eine scharfe Linie von einander getrennt sind. In diesem Falle beleuchtet man die Prismen nicht mit dem gemischten Tages- oder Lampenlichte, sondern mit einheitlichem Lichte, z. B. dem einer Natriumflamme.

Als Normaltemperatur für die Bestimmung des Brechungsvermögens der Öle gilt die Temperatur von 25°. Man stellt bei der Untersuchung der Öle den Thermoregulator des Heizkessels so ein, dass das Thermometer des Refraktometers möglichst nahe eine Temperatur von 25° anzeigt. Die Umrechnung der bei abweichenden Temperaturen abgelesenen Refraktometerzahlen auf die Normaltemperatur von 25° erfolgt nach denselben Grundsätzen, wie bei dem Butterfette.

4. Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.

Von nicht trocknenden Ölen verwendet man 0,3 bis 0,4 g und bemisst die Zeitdauer der Einwirkung auf 2 Stunden. Von trock-

nenden Ölen verwendet man 0,15 bis 0,18 g und lässt die Jodlösung 18 Stunden darauf einwirken. In letzterem Falle ist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Versuchsreihe ein blinder Versuch auszuführen.

C. Beurteilung.

Für die Beurteilung der hier erwähnten Speisefette und Öle dienen die in der vorstehenden Tabelle (Seite 240) der physikalischen und chemischen Konstanten niedergelegten Grenzwerte.

Bei der Beurteilung des Olivenöls wird in erster Linie die Jodzahl berücksichtigt. Sie liege zwischen 79,5 und 88,0. Eine Erhöhung der Jodzahl wird durch den Zusatz fremder Öle, wie Sesamöl, Mohnöl, Rüböl, Bucheckernöl bedingt, welche Öle sämtlich eine höhere Jodzahl als Olivenöl besitzen. Der Jodzahl des letzteren nahe kommt diejenige des Erdnussöles (87—105). Durch den Nachweis der in dem Erdnussöl enthaltenen Arachinsäure, welche den verhältnismässig hohen Schmelzpunkt 75° besitzt, kann der Nachweis einer solchen Fälschung erbracht werden.

Sesamöl lässt sich durch die Baudouin'sche Reaktion, Baumwollsamenöl durch die Bechi'sche Reaktion, Rüböl durch die Erniedrigung der Verseifungszahl nachweisen.

V. Fleisch, Fleischextrakt, Wurstwaren.

A. Zusammensetzung.

Für Ernährungszwecke finden vorwiegend das Muskelfleisch und die daraus hergestellten Fabrikate, sowie das Gewebe der grossen Drüsen des Unterleibes: die Leber und die Niere, dann auch das Blut, die Milz, das Gehirn, die Thymusdrüse Verwendung.

Als chemische Bestandteile des von Fett, Sehnen und Knochen befreiten Muskelfleisches führt Kossel[1]) auf:

1. Das Wasser, dessen Gehalt in den Muskeln des erwachsenen Säugetieres 72—78 % beträgt. Das Fleisch niederer Wirbeltiere, z. B. der Fische, enthält 79—82 % Wasser.

1) Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung der Nahrungs- und Genussmittel u. s. w. I. Heft 1897.

2. Stickstoffhaltige Verbindungen:
   a) aus der Gruppe der Proteïnstoffe: Muskelfaser mit dem Myosin (13—18 %), Muskelalbumin, Serumalbumin, Globuline, Blutfarbstoff und Nukleïne, ferner das leimgebende oder Bindegewebe (2—5 %);
   b) die nicht eiweissartigen, stickstoffhaltigen Bestandteile des Fleisches: Antipepton oder Fleischsäure, Kreatin, Kreatinin, Hypoxanthin (Sarkin), Xanthin. Karnin, Lecithin, Harnstoff u. s. w.
3. Fett, in dem Muskelfleisch zu 0,5—4 %.
4. Stickstofffreie Bestandteile: besonders Glykogen (im Pferdefleisch und embryonalen Kalbfleisch) und daraus gebildeter Zucker, Fleischmilchsäure.
5. Mineralstoffe: besonders Kaliumphosphat, auch Calcium-, Magnesiumphosphat und Natriumchlorid (1—2 % insgesamt).
6. Gase: Kohlensäure und geringe Mengen Stickstoff.

Die Reaktion der totenstarren Muskeln ist sauer. Die drüsigen Organe (Leber, Niere u. s. w.) sind von den Muskeln besonders durch den grösseren Gehalt an Nukleïnstoffen unterschieden. Das Blut enthält sehr wenig davon, ist aber durch einen grossen Gehalt an Blutfarbstoff ausgezeichnet. In den nervösen Organen kommen in reichlicher Menge Lecithin und Cholesterin vor, ferner Protagon und Derivate desselben, die Cerebroside.

Das Fleisch wird für den Genuss in ganzem oder passend zerkleinertem Zustande entweder gekocht oder gebraten oder zu gewissen Fabrikaten (Wurstwaren, Fleischextrakt) verarbeitet. Um das Fleisch zu konservieren, wird es eingesalzen (gepökelt) oder geräuchert. Das frische oder gesalzene Fleisch wird auch in Metallbüchsen sterilisiert und kommt in diesen luftdicht verlöteten Büchsen als Büchsenfleisch (Corned beef) in den Verkehr.

B. Untersuchung und Beurteilung.

Die Untersuchung des Fleisches und der Fleischwaren kann von verschiedenen Gesichtspunkten aus gewünscht und unternommen werden.

Wenn Fleisch einem kranken Tiere entstammt, so können die daraus hergestellten Fleischwaren gesundheitsschädigende Eigenschaften besitzen. Das Fleisch kann schädliche Parasiten (Finnen,

Trichinen) enthalten oder sich im Zustande fauliger Zersetzung befinden. Es kann minderwertiges Fleisch (Pferdefleisch) an Stelle einer wertvolleren Fleischsorte zur Bereitung von Fleischwaren verwendet worden sein. Diese Dinge festzustellen wird in erster Linie der Tierarzt, bez. der Fleischbeschauer geeignet und berufen sein. Damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass nicht auch der Chemiker hierbei wertvolle Hilfe zu leisten im stande ist. Eine solche wird der Chemiker z. B. gewähren können bei dem Nachweis der Fleischfäulnis, bei der Untersuchung einer Fleischware auf Ptomaïne, bei der Unterscheidung des Pferde- und Rindfleisches.

Allein zuständig ist der Chemiker jedoch, wenn es sich darum handelt, den Nährwert des Fleisches oder der Fleischwaren festzustellen, Fleischextrakt zu untersuchen, den Nachweis von Konservierungsmitteln oder Metallen zu führen, den Zusatz von Verfälschungen, wie Mehl, Stärkemehl oder von roten Farbstoffen zu Wurst und anderen Fleischwaren zu ermitteln.

1. Nachweis der Fleischfäulnis.

Der chemische Nachweis der Fleischfäulnis gründet sich auf die Ermittelung aromatischer Oxysäuren, sowie des Indols und Skatols nach den Methoden von Baumann, Hoppe-Seyler, A. Kossel.

Die „Vereinbarungen" empfehlen, wie folgt, zu verfahren:

50—100 g des zu untersuchenden Fleisches werden fein zerhackt und mit 1 l Wasser angerührt. Die Masse wird im Dampfstrom destilliert, bis ungefähr 300 ccm Flüssigkeit in die Vorlage übergegangen sind.

a) Das Destillat wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und abermals destilliert. In diesem Destillat wird Indol, $C_6H_4\begin{cases}(1)\,CH \\ (2)\,NH\end{cases}CH$, mit Hilfe von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure (giebt Rotfärbung) und Skatol = β-Methylindol, $C_6H_4\begin{cases}(1)\,C.CH_3 \\ (2)\,NH\end{cases}CH$, durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure oder mit Schwefelsäure (violette, bez. purpurrote Färbung) nachgewiesen. Der Rückstand von der zweiten Destillation wird mit Kohlensäure übersättigt, nochmals destilliert und in dem Destillat der Nachweis des Phenols, C_6H_5OH, durch Millon's Reagenz (Rotfärbung beim Erwärmen) geführt.

b) Der Rückstand der ersten Destillation wird filtriert, auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines sehr grossen Überschusses stark angesäuert und mit nicht zu kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestilliert und der Rückstand mit Millon's Reagenz geprüft. Bei Gegenwart von aromatischen Oxysäuren (Hydroparacumarsäure = $C_6H_4 \begin{cases} (1)\, OH \\ (4)\, CH_2 \,.\, CH_2COOH \end{cases}$ und Paraoxyphenylessigsäure = $C_6H_4 \begin{cases} (1)\, OH \\ (4)\, CH_2 .COOH \end{cases}$) ergiebt sich schon in der Kälte oder nach schwachem Erwärmen eine Rotfärbung.

Bei der Fleischfäulnis treten die Oxysäuren zunächst auf, später Indol und Skatol. Das vorstehend angegebene Verfahren des Nachweises der Oxysäuren und der Basen kann nicht in Anwendung kommen bei geräucherten oder mit aromatischen Konservierungsmitteln (z. B. Salicylsäure) behandelten Fleischwaren. Von der Untersuchung auszuschliessen ist ferner der Darminhalt, besonders bei Fischen; selbst die in der unmittelbaren Nähe des Darmes grösserer Tiere befindlichen Fleischstücke dürfen zu dieser Untersuchung nicht benutzt werden. Auch ist die zu untersuchende Fleischprobe aus der Mitte des Stückes herauszunehmen, da sich auf der Oberfläche eine in Zersetzung übergehende Schicht bilden kann, ohne dass das Fleisch als verdorben oder gesundheitsschädlich zu bezeichnen wäre.

2 Nachweis der Fäulnisalkaloide.

a) Über den Nachweis der Ptomaïne s. S. 176.

b) Nachweis des Mytilotoxins in den giftigen Miesmuscheln, s. „Vereinbarungen" S. 35.

3. Unterscheidung von Pferde- und Rindfleisch.[1]

Zur Unterscheidung dienen zwei Methoden, erstens der Nachweis und die Bestimmung des Glykogens nach W. Niebel[2]) und zweitens die Prüfung des zwischen den Muskelfasern abgelagerten Fettes nach A. Hasterlik.[3])

1) S. „Vereinbarungen" Seite 31 und folgende.

2) Zeitschrift für Fleisch- und Milchhygiene, Berlin 1891, Bd. I, S. 185 und 210.

3) Arch. f. Hygiene 1893, Bd. 17, S. 441. Desgl. Forschungsberichte über Lebensmittel u. s. w., 1894, Bd. 1, S. 127.

a) **Nachweis und Bestimmung des Glykogens** nach W. Niebel.

Die Bestimmung zerfällt in drei Teile:

α) Bestimmung des Glykogens nach R. Külz[1]) und E. Brücke.[2])

50 g von anhaftendem Fett möglichst befreites, zerhacktes Fleisch bringt man in 200 ccm kochendes Wasser und erhält in einer Porzellanschale eine halbe Stunde unter Ersatz des verdunstenden Wassers im Sieden. Man giesst sodann die Flüssigkeit vorsichtig ab, zerreibt den Rückstand ohne Verlust in einer grossen Porzellanreibschale möglichst fein und bringt ihn in die Flüssigkeit zurück. Nachdem man 2 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt hat, dunstet man auf dem Wasserbade bis auf ca. 100 ccm ein. Sollte noch keine vollständige Lösung erzielt oder auf der Oberfläche eine Haut vorhanden sein, so erhitzt man in einem Becherglase bei aufgelegtem Uhrglase weiter, bis dieses Ziel erreicht ist. Die Operation währt 4 bis 8 Stunden. Man neutralisiert hierauf die erkaltete Flüssigkeit mit Salzsäure und setzt abwechselnd tropfenweise Salzsäure und Kaliumquecksilberjodidlösung (Brücke'sches Reagenz) hinzu.

Der entstehende voluminöse Niederschlag enthält die Gesamtmenge Eiweiss (Pepton u. s. w.). Man bringt den Niederschlag auf ein Filter; das Filtrat muss klar ablaufen. Nachdem dies geschehen, nimmt man den Niederschlag noch feucht vom Filter, rührt ihn in einer Schale mit Wasser, das einige Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid enthält, zu einem dünnen Brei an und bringt ihn nochmals auf das Filter. Diese Behandlung wird 4 Mal wiederholt. Zu den vereinigten Filtraten giebt man unter Umrühren das doppelte Volum 96prozentigen Alkohol, dekantiert nach 12 Stunden und filtriert. Den Niederschlag löst man in wenig warmem Wasser, versetzt nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid, um Spuren von Eiweiss zu entfernen, filtriert und fällt das Filtrat abermals mit Alkohol. Das sich ausscheidende Glykogen sammelt man auf bei 110° C. getrocknetem und gewogenem Filter, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, dann mit Äther, zuletzt nochmals mit absolutem Alkohol aus, trocknet bei 110° C. und wägt.

---

1) Zeitschr. f. Biologie 1886, Bd. 22, S. 161.

2) Sitzungsberichte der Wiener Akademie d. Wiss. 1874, Abt. II, Bd. 63.

Das solcher Art gewonnene Glykogen bildet ein amorphes, weisses Pulver; seine wässerige Lösung zeigt eine stark weisse Opalescenz und giebt mit Jod eine burgunderrote Färbung. Das Glykogen muss stickstoff- und aschefrei sein, und seine Lösung darf Fehling'sche Lösung nicht reduzieren.

β) Bestimmung des Zuckers.

100 g des von anhaftendem Fett möglichst befreiten, zerhackten Fleisches werden mit einer bestimmten Menge Wasser verrieben, und in einem aliquoten Teile des Filtrats wird der Zucker quantitativ bestimmt.

γ) Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz.

2 g der zu untersuchenden Probe bringt man in eine Mischung von Alkohol und Äther, lässt ½ Stunde darin, filtriert auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter und wäscht den Filterrückstand mit Äther nach. Den Rückstand erwärmt man hierauf bei 100° C., wäscht abermals mit Äther aus, trocknet bei 110° C. und wägt. Der so erhaltene Rückstand ist fettfreie Trockensubstanz.

Übersteigt die Summe der auf Traubenzucker umgerechneten Glykogenmenge[1]) und des nach β ermittelten Traubenzuckers 1% der fettfreien Trockensubstanz der Fleischware, so ist nach W. Niebel der Nachweis des Pferdefleisches als erbracht anzusehen.

Diese Deutung gründet sich auf folgende Thatsachen:

Im frischen Pferdefleisch sind nach Niebel 0,373 bis 1,072% Glykogen enthalten. In der Muskulatur anderer Schlachttiere (Rind, Kalb, Hammel, Schwein) kommt Glykogen höchstens in Spuren vor. Als grösste Menge konnte Niebel in Rindfleisch in einem Fall 0,204% Glykogen nachweisen. Wird also eine grössere Menge Glykogen nach der obigen Methode festgestellt, so spricht ein solcher Befund für das Vorhandensein von Pferdefleisch.

b) **Prüfung des Fettes** nach A. Hasterlik.

Man zieht aus 100 bis 200 g von anhaftendem Fett möglichst befreitem, feingehacktem Fleisch nach dem Trocknen das noch vorhandene Fett mit Petroleumäther aus und bestimmt in dem Abdampfrückstand die Jodzahl.

---

1) 162 Teile Glykogen entsprechen 180 Teilen Traubenzucker oder 10 Glykogen 11 Traubenzucker. Man erhält daher durch Multiplikation der Glykogenmenge mit 1,1 die entsprechende Traubenzuckermenge.

In so gewonnenem Fett aus Pferdefleisch fand Hasterlik die Jodzahlen 79, 71—85. 57, im Mittel 82,23; in Fett aus Rindfleisch 49,74—58,45, im Mittel 54,37.

Hasterlik hält die Anwesenheit von Pferdefleisch für erwiesen, wenn die Jodzahl des mit Petroleumäther ausgezogenen Fettes 80 und mehr beträgt.

H. Bremer hält schon eine Jodzahl von 65 für das Vorhandensein von Pferdefleisch sprechend. Nach demselben Autor besitzt der Auszug eines Pferdefleischpräparates mit Petroleumäther eine stark rotbraune Färbung.

4. Die Feststellung des Nährwertes des Fleisches und der Fleischwaren.

In dem mit dem Fleischhackmesser oder einer Fleischhackmaschine fein und gleichmässig zerkleinerten Fleisch bestimmt man

a. den **Wassergehalt** nach den S. 28 und folgenden Seiten besprochenen Methoden;

b. den **Stickstoff** nach Kjeldahl, siehe Seite 48. Die gefundene Zahl, mit 6,25 multipliziert, giebt den Gehalt an Stickstoffsubstanz. Da man jedoch bei der Addition der so gefundenen Zahl zu den übrigen Bestandteilen des Fleisches meist eine die Zahl 100 übersteigende Summe erhält, so empfehlen die „Vereinbarungen", unter Vernachlässigung des durchweg geringen Gehaltes an stickstofffreien Extraktstoffen, die Differenz der Summe von Wasser + Fett + Mineralstoffen und 100 als Stickstoffsubstanz und den darin direkt gefundenen Stickstoff als solchen anzugeben.

c. das **Fett** nach den Seite 55 angegebenen Methoden;

d. die **Mineralstoffe** durch Veraschen nach Seite 32, insbesondere Seite 46;

e. den **Gehalt an Extraktivstoffen.**

Etwa 50 g von Fett möglichst befreites und sorgfältig zerkleinertes Fleisch extrahiert man wiederholt mit kaltem Wasser und bringt die Filtrate auf ein bestimmtes Volum (100 ccm). Von dieser Flüssigkeit dienen aliquote Teile zur Bestimmung der Gesamtmenge der Extraktivstoffe (siehe Seite 70) und der Mineralstoffe (siehe Seite 32), des Stickstoffs und Eiweissstoffs (siehe Seite 47);

f. das **Bindegewebe und die Muskelfaser.**

Man bestimmt das Bindegewebe in dem von der Extraktion mit kaltem Wasser (*e*) verbleibenden Rückstand, indem man diesen wiederholt längere Zeit mit Wasser kocht und in aliquoten Teilen der auf 100 ccm aufgefüllten Filtrate den Gesamtrückstand und den Stickstoff nach dem Kjeldahl'schen Verfahren bestimmt.

Das Bindegewebe enthält gegen 18% Stickstoff. Man gelangt daher zu dem Gehalt an Bindegewebe, wenn man die gefundene Stickstoffzahl mit 5,55 multipliziert.

Den nach der Auskochung mit Wasser verbleibenden Rückstand sammelt man auf gewogenem Filter, wäscht das anhängende Wasser mit warmem Alkohol aus, hierauf das Fett mit Äther, trocknet und wägt. Man bestimmt sodann die in dem Rückstand enthaltene Asche, zieht deren Gehalt von dem Rückstande ab und erhält somit die Menge der Muskelfaser.

Auf Seite 3 ist die Zusammensetzung verschiedener Fleischsorten mit Angabe der sog. Nährwerteinheiten nach den König'schen Ermittelungen in einer Tabelle niedergelegt.

5. Prüfung von Fleischextrakt.

An die Fleischextrakte stellen die „Vereinbarungen" folgende Anforderungen:

a. die Fleischextrakte dürfen keine oder nur Spuren unlöslicher (Fleischmehl u. s. w.) oder koagulierbarer Eiweissstoffe (Albumin) oder Fett enthalten.

b. Von dem Gesamtstickstoff dürfen nur mässige Mengen in Form von durch Zinksulfat ausfällbaren löslichen Eiweissstoffen vorhanden sein.

c. Fleischextrakte dürfen nur geringe Mengen Ammoniak enthalten.

d. Fleischextrakte, welche in der Asche einen über 15% Chlor entsprechenden Kochsalzgehalt haben, sind als mit Kochsalz versetzt zu bezeichnen.

Für die Untersuchung von Fleischextrakt bereitet man eine wässerige Lösung, indem man von festen oder sirupösen Präparaten 10—20 g, von flüssigen 25—50 g in kaltem Wasser löst,

filtriert und das Filtrat auf 500 ccm auffüllt. Von dem Filtrate benutzt man aliquote Teile zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Nur die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs, sowie der Asche führt man mit der ursprünglichen Substanz aus.

1. Bestimmung des Wassergehaltes.

In einer mit Sand beschickten Platinschale trocknet man 50 ccm der obigen Lösung zunächst auf dem Wasserbade ein und trocknet im Trockenschranke bei 101° C. aus. Ist ein Teil des Fleischextraktes beim Behandeln mit kaltem Wasser ungelöst geblieben, so empfiehlt es sich, die ursprüngliche Substanz zur Wasserbestimmung zu benutzen.

2. Bestimmung der Asche und des Chlorgehaltes derselben. Siehe Seite 32 u. 35.

3. Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs.

Man bestimmt in 1 g der ursprünglichen Substanz nach Kjeldahl die Stickstoffsubstanz. Siehe Seite 47.

4. Bestimmung des in Form von Fleischmehl oder unveränderten Eiweissstoffen und koagulierbarem Eiweiss (Albumin) **vorhandenen Stickstoffs.** (Nach den „Vereinbarungen“.)

Enthält das Fleischextrakt in kaltem Wasser unlösliche Substanzen (Fleischmehl u. s. w.), so behandelt man 10—20 g von festen oder sirupösen Präparaten oder 25—50 g von flüssigen Präparaten mit 100—200 ccm kaltem Wasser und filtriert nach dem Absetzen des Unlöslichen durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt, wäscht mit kaltem Wasser, so lange dieses noch gefärbt abläuft, nach und verbrennt das Filter mit Inhalt nach Kjeldahl. Die so gefundene Stickstoffmenge, von welcher man die Stickstoffmenge des Filters abzieht, mit 6,25 multipliziert, ergiebt die Menge der vorhandenen unlöslichen Eiweissstoffe, bez. des Fleischmehles.

Zur Bestimmung von koagulierbarem Eiweiss säuert man das Filtrat, oder wenn die Substanz in kaltem Wasser vollständig löslich ist, die wässerige Lösung der Substanz schwach mit Essigsäure an und kocht. Das sich hierbei etwa abscheidende Eiweiss wird auf einem Filter von bekanntem Stickstoffgehalt gesammelt, und Filter und Rückstand werden nach Kjeldahl verbrannt. Die gefundene Stickstoffmenge nach Abzug des Stickstoffs des Filters wird mit 6,25 multipliziert und so die Menge des vorhandenen koagulierbaren Eiweiss erhalten.

5. Bestimmung der durch Zinksulfat ausfällbaren löslichen Eiweissstoffe (Albumosen).

50 ccm der obigen klaren Lösung des Fleischextraktes säuert man nach A. Bömer[1]) schwach mit Schwefelsäure an (um das Ausfallen von unlöslichen Zinksalzen, wie Phosphat u. s. w. zu verhindern) und sättigt mit fein gepulvertem Zinksulfat in der Kälte. Nachdem sich die Albumosen an der Oberfläche der Flüssigkeit ausgeschieden haben, filtriert man ab, wäscht mit kalt gesättigter Zinksulfatlösung nach und verbrennt nach Kjeldahl. Durch Multiplikation der gefundenen Stickstoffmenge abzüglich des Filterstickstoffs mit 6,25 erhält man die Menge der Albumosen.

6. Bestimmung von Ammoniumverbindungen im Fleischextrakt.

100 ccm der obigen Lösung verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser und destilliert unter Hinzufügung von Magnesia das Ammoniak ab, welches in vorgeschlagener Normal- oder Zehntel-Normalsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren bestimmt werden kann.

Enthält ein Fleischextrakt nennenswerte Mengen Ammoniumsalze, so kann bei der nach 5 bewirkten Albumosenbestimmung durch Ausfällung eines schwerlöslichen Doppelsalzes von Ammonium-Zinksulfat der Albumosenstickstoff höher gefunden werden, als er den thatsächlichen Verhältnissen entspricht. Man hat daher in einer zweiten Probe den Zinksulfatniederschlag auf seinen Gehalt an Ammoniumverbindungen zu prüfen, indem man ihn mit Magnesia der Destillation unterwirft. Die so erhaltene Ammoniakmenge ist auf Stickstoff zu berechnen und von dem nach 5 ermittelten Albumosenstickstoff in Abzug zu bringen.

7. Bestimmung des Fettes. Siehe Seite 60. Übungsbeispiel Nr. 4.

6. Nachweis von Metallen und Konservierungsmitteln in Fleischwaren.

Siehe Seiten 152 und 190.

7. Wurstwaren.

a) Nachweis von Mehl oder Stärkemehl darin siehe Seite 150.
b) Nachweis von fremden Farbstoffen siehe Seite 179 und 180.

---

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1895. 34 S. 562.

VI. Brot.

A. Zusammensetzung.

Brot ist ein aus dem Mehl von Getreidekörnern, besonders des Roggens und Weizens, aber zuweilen auch aus Hülsenfrüchten und Kartoffeln unter Zusatz von Wasser oder Milch hergestelltes Gebäck. Durch Kneten des Mehles mit Wasser oder Milch wird zunächst der „Teig" gebildet, dem man Kochsalz und Gewürze, sowie als Auflockerungsmittel Hefe oder Sauerteig oder Backpulver (Hirschhornsalz u. s. w.) zusetzt. Die durch die Thätigkeit der Auflockerungsmittel bewirkte Kohlensäureentwickelung lässt den Teig „aufgehen" und verleiht ihm eine poröse Beschaffenheit. Bei dem Backprozess wird der aufgegangene Teig einer plötzlich einwirkenden Hitze von 160—250° C. ausgesetzt, wodurch alsbald die Masse eine dunkelbraune Rinde erhält, während ein Teil des Wassers und die grösste Menge des durch die Hefenthätigkeit aus der Dextrose gebildeten Alkohols sich verflüchtigen. Die Eiweissstoffe gerinnen, und die Stärke wird im Innern des Gebäckes verkleistert, während sie in der Rinde teilweise in Dextrin und weiterhin in Caramel übergeht.

Man rechnet, dass 100 Teile Mehl gegen 130 Gewichts-Teile Brot liefern.

Der innere Teil des Brotes, die Krume, enthält bis ca. 46% Wasser.

Auf Seite 1 sind die Analysen einer Anzahl Brotsorten (Kommissbrot, Pumpernickel, Roggenbrot, feineres und gröberes Weizenbrot) angegeben.

B. Untersuchung.

Die Untersuchung des Brotes kann von chemischen, botanisch-mikroskopischen und bakteriologischen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen werden.

Im Folgenden ist nur der chemischen Untersuchung Erwähnung gethan.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. Siehe Seite 28.

Man hat darauf zu achten, dass die Temperatur des Trockenofens nur allmählich auf 100° C. gesteigert wird. Im allgemeinen benutzt man zur Wasser- und ebenso zur Aschenbestimmung nur die Krume des Brotes. Es ist aber erforderlich, bei der Mitteilung der Analysenresultate dies besonders anzugeben.

2. Bestimmung der Asche. Siehe Seite 32.

Die Asche ist noch besonders auf Kupfer, Alaun, Schwerspat u. s. w. zu untersuchen.

Um im Brot Alaun nachzuweisen, kann man auch derart verfahren, dass man ein Stück Brot 6—7 Minuten lang in Kampecheholztinktur[1]) eintaucht und sodann ausdrückt. Nach einigen Stunden zeigt es bei Anwesenheit von Alaun eine violette Färbung.

3. Bestimmung des Säuregrads.

Man lässt 100 g Brot mit 400 ccm heissem Wasser eine Stunde lang stehen und bestimmt in einem aliquoten Teil des Filtrates mit Normal-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn den Säuregrad. Hierunter wird die Zahl verstanden, welche angiebt, wie viel ccm der Normallauge zur Sättigung der Säure in 100 g Brot erforderlich sind.

4. Bestimmung des Stickstoffgehaltes. Siehe Seiten 47 und 53 Übungsbeispiel Nr. 1.

5. Bestimmung des Fettgehaltes. Siehe Seite 55.

6. Bestimmung des Zuckers. Siehe Seite 121.

7. Bestimmung der Stärke. Siehe Seite 142.

8. Bestimmung der Rohfaser. Siehe Seite 145.

C. Beurteilung.

Die Beurteilung der Beschaffenheit des Brotes richtet sich nach der Fragestellung. Soll lediglich die normale Zusammensetzung einer Brotsorte festgestellt werden, so können die hierfür auf Seite 1 der König'schen Tabelle gemachten Angaben zur Richtschnur genommen und die betreffenden chemischen Konstanten bestimmt werden.

Beim Aufbewahren des Brotes gehen manche Veränderungen mit demselben vor, deren Feststellung zuweilen gewünscht wird. So nimmt der Säuregehalt des Brotes (Milchsäurebildung) beim Aufbewahren konstant zu; die Bestimmung des Säuregrads eines Brotes ist daher von Wichtigkeit. Veränderungen schädlicher Art bestehen in einer oft reichlichen Pilzentwickelung, für welche das Brot einen ausgezeichneten Nährboden darbietet. Je nach der vorliegenden Pilzart nimmt das Brot zuweilen eine weisse (durch Mucor mucedo bedingt) oder orangegelbe Färbung (auf Oïdium aurantiacum zu-

1) Zu bereiten durch Digerieren von 5 g Kampecheholz mit 100 g 96 prozentigem Alkohol.

rückzuführen) an. Schwarze Flecken im Brote rühren von der Entwickelung des Rhizopus nigricans, rote Punkte (die sogenannten Hostien) von Micrococcus prodigiosus her. Auch das visköse und das fadenziehende Brot verdanken ihre Entstehung der Thätigkeit niederer Pilze.

Mineralische Verfälschungen lassen sich durch eine Aschenbestimmung feststellen. Eine mikroskopische Untersuchung des Brotes lässt sich nicht auf die Stärkekörner ausdehnen, da diese durch den Backprozess in ihrer Form und Beschaffenheit verändert werden, sondern muss die Gewebselemente der zum Backen benutzten Mehle berücksichtigen. Siehe den botanisch-mikroskopischen Teil!

VII. Zuckerhaltige Substanzen.

1. Zuckerarten.

Zur Prüfung und Wertbestimmung können dem Nahrungsmittelchemiker Rohrzucker (Rübenzucker), Melis, Farinzucker, Stärkezucker, Sirupe oder Melasse übergeben werden. In den genannten Zuckerarten soll entweder der Zuckergehalt überhaupt oder der Nachweis und die Bestimmung fremder Zuckerarten ausgeführt, oder endlich es sollen Zuckerarten auf Verfälschungen mineralischer Natur (Gyps, Kreide, Schwerspat) geprüft werden.

Vom Bundesrat sind unter dem 7. April 1892 zu dem neuen Zuckersteuergesetz Ausführungsbestimmungen erlassen worden, welche für den Chemiker genaue Anweisungen über die Analyse des Zuckers, insbesondere des Rohr- und Invertzuckers enthalten. Anlage A dieser Ausführungsbestimmungen enthält eine Anleitung für die Steuerstellen zur Untersuchung der Zuckerabläufe auf Invertzuckergehalt und zur Feststellung des Quotienten der weniger als 2% Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe. Anlage B enthält eine Anleitung für die Chemiker, erstens zur Feststellung des Quotienten der 2% oder mehr Invertzucker enthaltenden Zuckerabläufe und der auf Raffinosegehalt zu untersuchenden Zuckerabläufe und zweitens eine Anleitung zur Feststellung des Zuckergehaltes raffinoseverdächtiger, krystallisierter Zucker. In Anlage C findet sich eine genaue Anleitung zur Ausführung der Polarisation, und Anlage D behandelt die Ermittelung des Zuckergehaltes der zuckerhaltigen Fabrikate.

Es kann an dieser Stelle auf die genannten Anleitungen nur hingewiesen werden.

Im übrigen sind in den „Vereinbarungen" die Bestimmung und Trennung der Zuckerarten in eingehender Weise behandelt und unter vorwiegender Berücksichtigung der dort gemachten Angaben in diesem Buche auf Seite 122 bis 141 erörtert worden.

2. Fruchtsäfte, insbesondere Himbeersaft.

Von den Fruchtsäften, die mit Zucker eingekocht für Zwecke des Haushalts und als Zusatz zu Arzneien, um deren Geschmack zu verbessern, benutzt werden, ist es besonders der Himbeersaft, der ein vielgefragtes Handelsobjekt bildet und häufig Verfälschungen unterliegt. Zur Bereitung des Himbeersaftes lässt das Arzneibuch für das deutsche Reich frische, zerdrückte Himbeeren so lange in einem bedeckten Gefässe bei ungefähr 20° C. unter wiederholtem Umrühren stehen, bis 1 Volum einer abfiltrierten Probe sich mit 0,5 Volum Weingeist ohne Trübung mischen lässt. Die nach dem Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird filtriert. 7 Teile derselben geben mit 13 Teilen Zucker 20 Teile Sirup.

Der in Konditoreien und Materialwarenhandlungen erhältliche Himbeersaft besitzt meist eine dünnere Konsistenz, d. h. er enthält mehr Wasser als das medizinisch-pharmazeutisch verwendete Präparat. Ausser dem nur aus Himbeeren bereiteten Sirup kommen im Handel aber mannigfache Kunstprodukte vor, die teils durch Verschnitt mit Zuckerlösungen und Aufbesserung der roten Farbe mit Anilinlösungen und anderen künstlichen Farbstoffen bereitet werden, teils aber auch lediglich Kunstgemische aus Zucker, Wasser, Weinsäure oder Citronensäure, Färbemittel und Himbeeressenz, die durch Abdestillieren der Himbeerpressrückstände mit Weingeist erhalten wird, darstellen. Eine Prüfung des Himbeersaftes wird sich daher zu erstrecken haben auf die Bestimmung des Wasser- und Aschengehaltes, des Zuckers und welcher Art dieser ist (ob Stärkezucker?), auf die Ermittelung fremder Farbstoffe und den Nachweis von Weinsäure, bez. Citronensäure.

1. Bestimmung des Wassergehaltes. Siehe Seite 32 Übungsbeispiel Nr. 6.

2. Zuckerbestimmung.

Jeder echte Himbeersaft enthält geringe Mengen Fehling'sche Lösung reduzierenden Zucker. Ist die Reduktionsfähigkeit eines

Himbeersaftes eine erheblichere, so ist die Schlussfolgerung berechtigt, dass zur Herstellung des Saftes Stärkezucker benutzt wurde.

Man stellt dies fest, indem man den reduzierenden Zucker direkt und nach Invertierung mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Zwecks Invertierung erhitzt man den mit Wasser derartig verdünnten Himbeersaft, dass eine ca. 50prozentige Zuckerlösung entsteht, unter Hinzufügung von 1% 25prozentiger Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Natriumkarbonat und behandelt nach entsprechender Verdünnung mit Wasser mit Fehling'scher Lösung (s. Zuckerbestimmungen Seite 128).

3. Nachweis fremder Farbstoffe.

a) Amylalkohol, mit Himbeersaft geschüttelt, darf sich nicht rot färben.

b) Beim Vermischen des Saftes mit dem gleichen Volum 25prozentiger Salpetersäure darf auch nach halbstündigem Stehen keine Farbenveränderung eintreten. Gefärbter oder gefälschter Saft färbt sich innerhalb kurzer Zeit gelb.

c) Bleiessig entfärbt echten Himbeersaft vollständig, indem sich ein dicker, blaugrüner Niederschlag abscheidet. Bei künstlich gefärbtem Sirup bleibt meist die Färbung der Flüssigkeit bestehen. Ist der Niederschlag rotviolett gefärbt, so kann Kermesbeerfarbstoff zum Färben benutzt sein.

d) Lässt sich in einem Himbeersaft die durch Säure verschwundene Rotfärbung durch überschüssiges Ammoniak wieder hervorrufen, so kann es sich um Kochenillefarbstoff handeln.

4. Nachweis von Citronensäure und Weinsäure.

Man versetzt 50 ccm Himbeersaft mit 10 ccm 10prozentiger Calciumacetatlösung und hierauf mit Kalkwasser bis zur stark alkalischen Reaktion. Calciumtartrat scheidet sich aus und wird durch Filtration beseitigt. Das Filtrat kocht man, worauf sich, wenn Citronensäure zugegen ist, Calciumcitrat abscheidet, das beim Erkalten der Flüssigkeit zum grössten Teil wieder gelöst wird.

3. Honig.

A. Zusammensetzung.

Honig ist der von den Bienen (Apis mellifica) aus den Nektarien verschiedener Blüten gesammelte, in Wachszellen (Waben) niedergelegte, zuckerreiche Saft von zäher Konsistenz. Während frischer

Honig ein durchsichtiges, gelbliches bis braunes Liquidum darstellt, nimmt er bei längerer Aufbewahrung, besonders bei niedriger Temperatur, eine körnig-krystallinische Beschaffenheit an. Honig schmeckt sehr süss, dabei schwach kratzend und besitzt einen eigenartigen Geruch, der von dem Ursprung des Honigs abhängt. Als wohlriechendster Honig gilt der von Lindenblüten, Haidekraut, Buchweizen gesammelte. Weniger geschätzt ist der von Koniferenblüten gesammelte sog. Waldhonig. Letzterer besitzt meist eine braune Farbe. Der von den Blüten von Azalea pontica aufgenommene Honig ist zufolge seines Gehaltes an Andromedotoxin giftig.

Der aus der Wachshülle freiwillig oder unter Zuhilfenahme gelinder Wärme ausgeflossene Honig führt den Namen Jungfernhonig und ist am höchsten bewertet. Schleuderhonig heisst der durch stärkeres Auspressen bei höherer Temperatur und durch Centrifugieren erhaltene Honig.

Der ungereinigte Honig reagiert sauer zufolge eines Gehaltes an Ameisensäure, aber auch Milch- und Äpfelsäure und in älteren Honigen selbst Oxalsäure sind beobachtet worden.

Der Honig besteht nach J. König auf Grund von 138 Analysen aus

Wasser	10—30 %
Lävulose	30,49—48,91 „
Dextrose	23,52—42,67 „
Rohrzucker	0—12,91 „
Gummi	0,12— 0,36 „
Pollen und Wachs	0— 2,81 „
Stickstoffsubstanz	0,03— 2,02 „
Sonstigem Nichtzucker	1,23— 8,82 „
Asche	0,02— 0,68 „
Phosphorsäure	0,006—0,086 „

Der von den Bienen aus den Blüten aufgenommene Zucker ist vorwiegend Rohrzucker; er wird in dem Honigbeutel der Bienen zum grössten Teil invertiert. Der in der obigen Tabelle verzeichnete Maximalgehalt von 12,91 % Rohrzucker fand sich, wie König angiebt, in dem Honig von Bienenstöcken, welche in der Nähe einer Rohrzuckerfabrik aufgestellt waren.

Zufolge des überwiegenden Gehaltes des Honigs an Lävulose ist der normale Honig linksdrehend, doch giebt es auch Natur-

Honige — besonders sind es die Koniferenhonige —, welche zufolge eines Gehaltes an dextrinartigen Stoffen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenken.

B. Untersuchung und Beurteilung.

1. Prüfung der äusseren Beschaffenheit. (Geruch, Geschmack, Löslichkeit).

2. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Man löst nach Lenz 30 g Honig in 60 g Wasser, filtriert und bestimmt bei 15° C. das spezifische Gewicht des Filtrates mit dem Pyknometer. Bei echtem Honig soll das spezifische Gewicht der Lösung 1,111 betragen.

3. Bestimmung des Wassergehaltes. Siehe Seite 32, Übungsbeispiel Nr. 6.

4. Drehungsvermögen des Honigs.

Zur Polarisation verwendet man eine 10 prozentige Honiglösung, die man erforderlichenfalls durch Schütteln mit Tierkohle oder frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd klärt.

Wenn man früher, als man von der Existenz rechtsdrehender Naturhonige noch keine Kenntnis besass, annehmen durfte, dass ein echter Honig links drehen müsse, ist in der Neuzeit durch die Hinfälligkeit dieser Annahme die Beurteilung eines echten Honigs schwieriger geworden. Dennoch besitzt man auch jetzt noch in der Bestimmung des Drehungsvermögens eines Honigs eine wichtige Handhabe für die Beurteilung desselben, wenn man nach J. König's und Klinger's Vorschlag die die Rechtsdrehung bewirkenden dextrinartigen Körper vor der Polarisation durch Ausfällen mit Alkohol beseitigt.

Zu dem Zwecke löst man 50 g Honig zu 100 ccm mit Wasser, nimmt hiervon 50 ccm und versetzt dieselben mit 300 ccm absolutem Alkohol. Die abgeschiedenen Dextrine werden filtriert, mit 90 prozentigem Alkohol ausgewaschen, aus dem Filtrat wird der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und diese Lösung, welche also 25 prozentig ist, polarisiert. Die Lösung muss bei einem Naturhonig stets links oder = Null polarisieren, während durch einen Zusatz von dextrosehaltigem Sirup Rechtsdrehung bewirkt wird.

5. Prüfung auf Rohrzucker.

Eine Verfälschung des Honigs mit Rohrzucker ergiebt sich aus einer Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung vor und nach

der Inversion. Man versetzt zu dem Zwecke 20 ccm der 10prozentigen Honig-Lösung mit 20 ccm Wasser und 5 ccm 25prozentiger Salzsäure, erhitzt eine Stunde lang auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Natriumkarbonat und verdünnt mit Wasser auf 100 ccm. In einem Teil dieser Lösung bestimmt man mit Fehling'scher Lösung den Invertzucker. Aus der Differenz des mit Fehling'scher Lösung ermittelten Zuckergehaltes nach und vor der Inversion ergiebt sich die auf Rohrzucker bezügliche Zuckermenge. Fast in jedem Honig sind kleine Mengen Rohrzucker enthalten, die sich aber nur in Ausnahmefällen (siehe oben) auf 12 % erheben.

6. Invert-, sowie Dextrose- und Lävulosebestimmung. Siehe Seiten 138, 140, 141.

7. Bestimmung der Stickstoffsubstanz.

Man verwendet hierzu 5 g Honig und behandelt diese nach Kjeldahl, s. Seite 48.

8. Bestimmung der Asche und der Phosphorsäure darin.

Man verwendet hierzu 20 g Honig und verfährt zur Aschenbestimmung, wie Seite 34 (Aschenbestimmung halbfester oder flüssiger Körper) angegeben. Den Aschenrückstand löst man mit verdünnter Salpetersäure und fällt und bestimmt die Phosphorsäure nach den Angaben Seite 40.

Übersteigt der Aschengehalt eines Honigs 1 %, so spricht dies für einen Zusatz von Mineralstoffen.

9. Bestimmung des Säuregehaltes.

Man löst 5 g Honig in 100 ccm Wasser und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator. 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge entspricht 0,0046 g Ameisensäure. Durch Multiplikation mit 20 erhält man den Prozentgehalt.

VIII. Alkoholische Getränke.

1. Bier.

A. Zusammensetzung.

In den Motiven zum Gesetzentwurf, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen sind unter Bier nur die durch weinige Gärung ohne Destillation erzeugten und noch in einem gewissen Stadium der

Nachgärung befindlichen Getränke schlechthin aus Gerstenmalz, Hopfen, Hefe und Wasser zu verstehen. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten ähnlichen Getränke sollen nur unter anderen sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. „Reisbier" u. s. w., verkauft werden."

Die Bestandteile des Bieres sind:

Wasser, Kohlensäure, Äthylalkohol, Maltose, Dextrine, Stickstoffsubstanzen, Glycerin, Milchsäure, Essigsäure, geringe Mengen Bernsteinsäure, fettige und harzige Stoffe aus dem Hopfen, Bitterstoffe, Salze (vorzugsweise phosphorsaure Alkalien).

Über die Zusammensetzung einiger Biere sind auf Seite 5 nähere Angaben gemacht. Das Schank- oder Winterbier ist dadurch von Lager-, Export- und Bockbier unterschieden, dass bei letzteren eine gehaltreichere, d. h. konzentriertere Würze zur Vergärung gelangt, wodurch diese Biere an Alkohol und Extrakt prozentreicher sind als das Schank- oder Winterbier. Zur Herstellung von Weissbier wird meist ein Gemisch von Weizen- und Gerstenmalz verwendet und die Würze bei 16—24° (Obergärung vergl. Seite 75) direkt auf Lagerfässern in Gärung versetzt. Die Weissbiere sind zufolge ihres Kohlensäurereichtums stark moussierend, meist trübe von suspendierten Hefeteilchen und von säuerlichem Geschmack. Sie sind wenig haltbar.

Die Färbung der untergärigen Biere ist abhängig von dem mehr oder weniger stark gedarrten Malz. Bei Temperaturen gegen 40° C. gedarrtes Malz liefert die hellen Biere, bei höheren Temperaturen gedarrtes oder geröstetes Malz die dunkleren Biere. Die Farbe der letzteren wird aber auch und wohl in der Regel durch Zusatz von Zuckercouleur (gebranntem Zucker) erzielt.

B. Untersuchung.

In der im August 1897 stattgefundenen Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie hat E. Prior[1]) für die Untersuchungsmethoden des Bieres Normen aufgestellt, denen nachfolgend im Wesentlichen Rechnung getragen worden ist.

---

1) Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene u. s. w. Jahrgang IV. 1897. S. 341.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Zu dieser Bestimmung, sowie zu allen übrigen Bestimmungen ist das Bier von Kohlensäure möglichst zu befreien, indem man es vorerst annähernd auf die Masstemperatur bringt, im halbgefüllten Kolben etwas schüttelt und dann filtriert. Die Bestimmung kann mittels der Mohr-Westphal'schen Wage unter Verwendung eines vierten Reiters für die vierte Dezimale, oder mit einem eng- und langhalsigen Pyknometer bei 17,5° C. ausgeführt werden.

2. Bestimmung der Kohlensäure.

200 ccm Bier bringt man unter möglichstem Vermeiden lebhafter Bewegung in einen Kolben mit doppelt-durchbohrtem Stopfen. Durch diesen geht ein Glasrohr bis an den Boden, durch die zweite Bohrung führt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr zunächst in eine Schwefelsäure-Waschflasche, die mit einem Chlorcalciumrohr und dann einem Kohlensäure-Absorptionsapparat (siehe Seite 42, Abbildung 30 Nr. 1 bis 3) in Verbindung steht. Letzterer ist mit 40prozentiger Kalilauge gefüllt, und sein Gewicht wird genau bestimmt. Man erwärmt nach Zusammensetzung der Apparatur den Kolben und drückt kohlensäurefreie Luft durch das Bier, wodurch die in Lösung gehaltene Kohlensäure ausgetrieben und getrocknet in den Kaliapparat übergeführt wird. Durch die Gewichtsvermehrung desselben nach beendigter Operation erfährt man den Kohlensäuregehalt in den verwendeten 200 ccm Bier.

3. Bestimmung des Extraktes.

75 ccm Bier, deren Gewicht auf der Wage zuvor genau festgestellt ist, werden in einem Schälchen oder Bechergläschen auf der Asbestplatte unter Vermeidung des Kochens auf 25 ccm abgedampft und nach dem Erkalten genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Von der sorgfältig gemischten Flüssigkeit wird das spezifische Gewicht, wie unter 1 genommen. Der Extraktgehalt wird aus der Balling'schen Tabelle (siehe am Schluss des chemischen Teiles des Buches) abgelesen und als Prozent-Extrakt Balling angegeben.

4. Bestimmung des Alkoholgehaltes.

Der Alkohol wird durch Destillation des Bieres bestimmt (siehe Seiten 77 und 91 Übungsbeispiel Nr. 1). Als Vorlage bedient man sich dabei des langhalsigen Pyknometers (siehe Abbildung 2 Seite 7). Man bestimmt das spezifische Gewicht und liest aus der Alkohol-

tabelle (siehe am Schluss des chemischen Teiles des Buches) den entsprechenden Alkoholgehalt ab. Der Alkoholgehalt ist in Gewichtsprozenten anzugeben.

5. Ursprünglicher Extraktgehalt der Würze.

Annähernd wird dieser erhalten durch Verdoppelung der gefundenen Gewichtsprozente Alkohol und Addierung zum gefundenen Extraktgehalt des Bieres. Da dieses Verfahren nicht ganz genau ist, soll der Extraktgehalt aus der Formel

$$\frac{100\,(E + 2{,}0665\,A)}{100 + 1{,}0665\,A}$$

berechnet werden. E bedeutet den nach 3 ermittelten Extraktgehalt, A den Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten.

6. Berechnung des Vergärungsgrades.

Dieser wird nach der Formel $100\left(1 - \frac{E}{e}\right)$ berechnet. E bedeutet den nach 3 ermittelten Extraktgehalt des Bieres, e den nach 5 berechneten Extraktgehalt der Würze.

7. Zuckerbestimmung.

Diese ist in dem entkohlensäuerten und entsprechend verdünnten Biere (1 + 4) nach dem von E. Wein zur Bestimmung der Maltose angegebenen Verfahren (Seite 128) auszuführen. Siehe auch die Wein'sche Tabelle am Schluss des chemischen Teiles des Buches.

8. Dextrinbestimmung.

Siehe Seite 136 und 137. Von dem Dextrosewert ist der nach 7 erhaltene Reduktionswert, auf Dextrose umgerechnet, in Abzug zu bringen. Den Rest lässt Prior mit dem II. Ost'schen Faktor 0,925 multiplizieren, um das Dextrin zu erhalten.

Diese Bestimmung ist, wie Prior mit Recht ausführt, von anderen Umständen abgesehen, wegen des hohen Reduktionswertes der niederen Dextrine, insbesondere der sog. Achroodextrine III und IV (Maltodextrin von Ling und Baker) sehr ungenau, da der Reduktionswert dieser Dextrine samt dem der Achroodextrine I und II bei der Zuckerbestimmung als Maltose gefunden und mit in Abzug gebracht wird.

9. Stickstoffbestimmung.

Geschieht nach Kjeldahl, siehe Seite 48.

10. Säurebestimmung.

Die Acidität des Bieres rührt von primären Phosphaten, fixen

und flüchtigen organischen Säuren her und trifft im normalen Bier etwa zur Hälfte auf Phosphate.

a) Bestimmung der Gesamt-Acidität.

100 ccm filtriertes Bier werden zur Entfernung der Kohlensäure kurze Zeit in offenem Becherglase auf etwa 40° erwärmt und alsdann nach Prior mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Die Acidität ist entweder in ccm Normallauge oder Gewichtsprozenten Milchsäure anzugeben.

b) Flüchtige Säuren.

Deren Bestimmung erfolgt entweder nach dem Weigert'schen Verfahren durch Abdestillieren im luftverdünnten Raum[1]) oder nach dem Verfahren von Landmann durch Einleiten von Wasserdämpfen. Vergl. Seite 105 und 106.

11. Bestimmung der Asche.

30—50 ccm Bier werden in einer geräumigen tarierten Platinschale eingedampft und vorsichtig eingeäschert. Zur Beschleunigung der Veraschung befeuchtet man die noch kohlehaltige Asche mit Wasser, trocknet und glüht dann weiter, bis die Kohlenteilchen verbrannt sind und die Asche weiss geworden ist. Wenn die Einäscherung recht langsam vor sich geht, schmelzen die Aschenbestandteile nicht zusammen.

12. Bestimmung der Phosphorsäure.

Diese ist in der Asche zu bestimmen, zu welchem Zwecke 50—100 ccm Bier unter Zusatz von nicht zu viel Ätzbaryt eingeäschert werden. Zu dieser Bestimmung kann man auch die nach 11 bereitete Asche, nachdem sie zuvor 2 bis 3 mal mit je 10 ccm Salpetersäure auf dem Wasserbade behandelt worden ist, verwenden. In der salpetersauren Lösung wird die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren bestimmt (siehe Seite 40).

13. Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors.

Die direkten Bestimmungen sind nicht zulässig. Man führt die Bestimmungen in der durch Einäschern mit Soda und Salpeter erhaltenen Asche auf übliche Weise aus (siehe Seite 35).

14. Bestimmung des Glycerins.

50 ccm Bier werden mit ca. 3 g Ätzkalk versetzt, zum Sirup eingedampft, dann mit etwa 10 g grob gepulvertem Marmor oder

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 207.

Seesand vermischt und zur Trockene eingedampft. Der ganze Trockenrückstand wird zerrieben in eine Kapsel von Filtrierpapier gebracht, diese in einen Extraktionsapparat eingeführt und 6 bis 8 Stunden mit höchstens 50 ccm starkem Alkohol ausgezogen. Zu dem gewonnenen, schwach gefärbten Auszuge wird mindestens das gleiche Volum wasserfreier Äther hinzugefügt und die Lösung nach einigem Stehen in ein gewogenes Kölbchen abgegossen oder durch ein kleines Filter filtriert und mit etwas Alkohol-Äthergemisch nachgewaschen.

Nach Abdunstung des Alkohol-Äthergemisches wird der Rückstand im Trockenschranke bei 100—105 ° C. im lose bedeckten Kölbchen bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Bei sehr extraktreichen Bieren kann noch der Aschengehalt des Glycerins bestimmt und in Abzug gebracht werden. Bei etwaigem Zuckergehalt des Glycerins ist dieser nach E. Wein zu bestimmen und ebenfalls in Abrechnung zu bringen.

15. **Hopfensurrogate** werden nach dem Verfahren von Dragendorff[1]) aufgesucht. Auf Pikrinsäure ist nach Fleck zu prüfen (s. Seite 181).

Zum Nachweis von Alkaloiden, insbesondere des Strychnins, dampft man 200 ccm Bier auf dem Wasserbade ein, extrahiert den Rückstand mit absolutem Alkohol, dampft das alkoholische Filtrat abermals auf dem Wasserbade ab, nimmt den Rückstand mit kaltem schwach weinsäurehaltigen Wasser auf und filtriert durch ein angenässtes Filter. Man macht sodann alkalisch und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherlösung verdampft man auf dem Wasserbade und prüft den Rückstand auf bitteren Geschmack und mit Alkaloidreagenzien. Als solche empfehlen sich Kaliumwismutjodid- und Kaliumquecksilberjodidlösung (s. Reagenzienverzeichnis).

Zum Nachweis des Strychnins insbesondere nimmt man eine kleine Menge des Rückstandes mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure auf und zieht mit einem Kryställchen Kaliumdichromat durch die Lösung. Bei Anwesenheit von Strychnin entstehen blauviolette Streifen.

16. **Nachweis von schwefligsauren Salzen, z. B. Monocalciumsulfit.**

200 ccm Bier werden nach Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom in eine Vorlage von Jodjodkalium bis

1) Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften von G. Dragendorff. Vierte Auflage, S. 347. Verlag von Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1895.

auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert (vergl. auch Seite 190, Übungsbeispiel Nr. 2). Das noch durch Jod gefärbte Destillat wird mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und mit Chlorbaryum geprüpft. Bei dieser Prüfung hat man zu beachten, dass geringe Mengen von Baryumsulfat auch im Destillat reiner Biere erhalten werden, weil bei Verwendung von geschwefeltem Hopfen aus diesem schweflige Säure in das Bier übergeht und die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass auch durch Zersetzung normaler Bierbestandteile bei der Destillation flüchtige, oxydierbare schwefelhaltige Produkte entstehen.

17. Nachweis von Salicylsäure.

100 ccm Bier werden nach Röse mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt, die ätherische Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit stark verdünntem Ferrichlorid geprüft. Quantitativ kann die Salicylsäure annährend kolorimetrisch bestimmt werden. Zu beachten ist, dass das von Brand in gewissen Farbmalzen entdeckte Maltol mit Ferrichlorid eine ähnliche Reaktion liefert. Es ist deshalb die Identität der Salicylsäure durch Millon's Reagenz, welches auf Maltol nicht reagiert, festzustellen.

18. Nachweis von Borsäure und ihren Salzen.

Der Nachweis geschieht in gleicher Weise, wie in der Milch, siehe Seite 46 Übungsbeispiel Nr. 5. Brand hat darauf aufmerksam gemacht, dass Borsäure in dem Hopfen enthalten ist, aus diesem in das Bier übergeht und somit zu den normalen Bierbestandteilen zählt. Nach Prior sind daher absichtliche Zusätze von Borsäure nur dann anzunehmen, wenn mehr als Spuren davon vorhanden sind.

19. Nachweis von Fluorverbindungen.

Siehe Seite 191 Übungsbeispiel Nr. 3.

Prior empfiehlt das Verfahren von Hefelmann und Mann.[1])

20. Nachweis von Saccharin.

500 ccm Bier werden nach Spaeth zur Bindung der bitterschmeckenden Hopfenbestandteile mit einigen Krystallen Cuprinitrat eingedampft, mit grobem ausgewaschenen Sand und einigen ccm Phosphorsäure versetzt und mit Äther-Petroläther ausgezogen. Der mit wenig verdünnter Lösung von Natriumkarbonat aufgenommene Rückstand lässt noch 0,001% Saccharin am Geschmack erkennen. Der Nachweis des Saccharins in dem mit Sodalösung aufgenommenen

1) Pharm. Centralh. 1895. Seite 249.

ätherischen Rückstand kann u. a. auch durch folgende Verfahren geliefert werden:

a) Man bringt zur Trockene und trägt die Masse in kleinen Portionen in geschmolzenen Salpeter ein. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, wenn nötig eingeengt und mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure geprüft. Dieses Verfahren wird auch zur quantitativen Bestimmung des Saccharins benutzt (siehe Seite 193 Übungsbeispiel Nr. 9).

b) Man schmilzt die eingetrocknete Flüssigkeit mit wenig Ätznatron, nimmt die Schmelze mit Wasser auf und prüft nach dem Ansäuern mit Ferrichlorid auf Salicylsäure. Die Reaktion ist nur anwendbar, wenn das Bier selbst keine Salicylsäure enthält und frei von Tannin ist.

21. Feststellung der Neutralisation des Bieres.

Um sauer gewordenes oder zum Säuern neigendes Bier zu entsäuern, versetzt man es mit Alkalien (Soda). Die Neutralisation wird nach Prior oft schon an der geringen Gesamtacididät des Bieres (unter 1,2 ccm), selten an der Zunahme des Aschengehaltes erkannt. Rührte die ursprüngliche Säuerung des Bieres von einer Zunahme der flüchtigen Säuren her, so kann der Nachweis der Neutralisation durch Bestimmung der flüchtigen Säuren in dem zuvor mit Phosphorsäure versetzten Bier erbracht werden. Bestimmt man nach dem Verfahren von Prior in einem neutralisierten Bier die flüchtigen und fixen organischen Säuren, sowie die primären Phosphate, so lässt sich aus der geringen Menge der vorhandenen primären Phosphate und dem veränderten Mengenverhältnis der drei Säuregruppen zu einander auf Neutralisation schliessen.

An die chemische Prüfung des Bieres hat sich bei nicht vollkommen klaren oder bei direkt trüben Bieren eine sogenannte biologische Bieruntersuchung anzuschliessen, welche die Ursache der Schleierung oder Trübung festzustellen bezweckt. Solche Biertrübungen können veranlasst sein:

a. durch suspendierte nicht organisierte Stoffe (Stärke, Erythrodextrin, gummöse Substanzen, Eiweisskörper, Hopfenharze und Ausscheidungsprodukte von Mikroorganismen).

b. Durch Mikroorganismen (Hefen und Bakterien).

Über die Ausführung einer solchen biologischen Bieruntersuchung siehe H. Will, Ber. über die V. Versammlung der freien Vereinigung bayer. Vertreter der angew. Chem. 1887. 12.

C. Beurteilung.

So lange „Vereinbarungen“ über die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Biere nicht getroffen sind, wird man bei der Beurteilung eines Bieres sich an die Zahlen halten müssen, welche sich aus der Analyse verschiedener regelrecht zubereiteter Biere (siehe Seite 5) ergeben haben.

Nach dem Gesetz, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen vom 6. Juli 1898 ist es verboten (§ 3), künstliche Süssstoffe bei der gewerbsmässigen Herstellung von Bier zu verwenden.

2. Wein.

Die Analyse des Weines, bez. die Beurteilung der erhaltenen Analysenresultate gehören zu den schwierigsten Aufgaben des Nahrungsmittelchemikers. Man wird von den in Aussicht stehenden Vereinbarungen der für die Weinuntersuchung und -beurteilung einberufenen staatlichen Kommission Normen nach dieser Richtung hin erwarten dürfen. Da das vorliegende Buch, wie wiederholt gesagt, in erster Linie dem angehenden Nahrungsmittelchemiker ein Hilfsbuch sein soll, so wird man in den nachfolgenden Ausführungen über die Analyse des Weines nur die wichtigsten Punkte hervorgehoben finden, welche für die Weinuntersuchung zur Zeit in Betracht kommen. Wer sich eingehender mit der Weinanalyse zu beschäftigen wünscht, der wende sich an Spezialwerke. Unter diesen seien das von Dr. Karl Windisch unter Zugrundelegung der amtlichen, vom Bundesrat am 25. Juni 1896 erlassenen „Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines“ bearbeitete Buch (Verlag von J. Springer, Berlin 1896), sowie die „Anleitung zur Analyse des Weines“ von Borgmann-Fresenius (Verlag von C. W. Kreidel in Wiesbaden 1898) namhaft gemacht.

A. Zusammensetzung.

Der Name Wein bezieht sich nach C. Neubauer lediglich auf das Getränk, welches entsteht, wenn man den Saft der Weintrauben nach den Regeln der Kunst und Wissenschaft vergären und sich klären lässt.

Die Gärung des Traubensaftes — Mostes — findet ohne direkten Hefezusatz statt. Die an den Trauben haftenden und beim Keltern mit in den Most gelangenden Hefekeime zeigen alsbald eine lebhafte Entwickelung und zerlegen den invertierten Zucker in Äthyl-

alkohol und Kohlendioxyd. Nebenher entstehen kleine Mengen Glycerin und Bernsteinsäure, sowie je nach dem Vorhandensein spezifischer Keime andere Alkohole und durch Oxydation dieser die entsprechenden Säuren.

Um von dem jeweiligen Artbestand der Hefen bei der Weingärung unabhängig zu sein, hat man in neuerer Zeit versucht, Reinhefe bei der Weingärung in Anwendung zu bringen.

Ist die Gärung des Mostes beendet, so wird der Wein auf Lagerfässer gefüllt, welche bei einer Temperatur von 5 bis 10° mehrere Monate zwecks Klärung der Ruhe überlassen werden. Während des Lagerns findet noch eine geringe Nachgärung statt, und gleichzeitig setzt sich allmählich die Hefe mit etwas Weinstein und anderen Stoffen am Boden des Fasses ab. Die Bildung des Aromas, der sogenannten Blume des Weines, geschieht erst während des Lagerns. Diese Blume wird gebildet durch sehr geringe Mengen ätherartiger Verbindungen der Caprinsäure und Caprylsäure, durch die sogenannten Önanthäther.

Zur Herstellung von Rotweinen lässt man die zerquetschten Trauben mitvergären, denn der in den Schalen enthaltene rote Farbstoff wird erst bei der Gärung, besonders durch den hierbei entstehenden Alkohol gelöst. Auch nimmt der Wein durch dieses Verfahren der Gärung reichlichere Mengen Gerbstoff aus den Schalen der Weintrauben auf.

Das vorstehend geschilderte Verfahren der Weinbereitung ist das in nördlicheren Breitegraden übliche, ja fast allein gebräuchliche. In südlichen Ländern kommt noch ein anderes Verfahren neben dem ersteren in Anwendung. Man lässt nämlich nicht den Traubensaft als solchen vergären, sondern konzentriert ihn zuvor durch Eindampfen, versetzt ihn nach dem Erkalten mit neuen Mengen frisch gekelterten Mostes und überlässt ihn sodann der Gärung. Man verfährt aber auch in der Weise, dass man die Trockenbeeren zerquetscht und mit Most aus Trauben der gleichen Abstammung extrahiert. Dieses Verfahren liefert die sogenannten fetten Süssweine, namentlich Muskat- und Malvasierweine in Griechenland, Süditalien, Spanien und Südfrankreich. In Ungarn werden auf diese Weise die sogenannten Tokayerweine erzeugt. Mit dem Namen Tokayerwein sollten eigentlich nur solche Süssweine bezeichnet werden, die aus Trauben des Hegyaljagebirges in der Umgegend der Stadt Tokay bereitet sind. Thatsächlich werden

aber in der Regel alle Ungarweine, die nach dem in Tokay üblichen Verfahren hergestellt sind, mit dem Namen Tokayer belegt.

Die wesentlichen Bestandteile des Weines sind nach C. Neubauer:

Wasser, Alkohole, Dextrose und Lävulose (0 — mehrere Prozente), Inosit, Essigsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, weinsaurer Kalk, Salze des Ammons und ähnlicher Basen, Gummi, Glycerin, Fett, Caprinsäureester, Caprylsäureester, unbekannte flüchtige Bouquetäther, Farbstoffe und Gerbstoffe (besonders in Rotwein), gebundene organische Säuren und unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge, Pepton, Xanthin, Sarkin, Reste von eiweissartigen Stoffen, Mineralstoffe: Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Borsäure, u. s. w., vereinzelte Hefezellen und ähnliche Gebilde.

In nachfolgender Tabelle (S. 270) finden sich Analysen verschiedener Weine mitgeteilt. Es ist eine Auswahl von Durchschnittszahlen aus der grossen Anzahl von Weinanalysen in J. König's „Menschlichen Nahrungs- und Genussmitteln". Verlag von Julius Springer. 1893.

B. Untersuchung.

Der Bundesrat hat unter dem 25. Juni 1896 Vorschriften für die Untersuchung des Weines erlassen, denen nachfolgend im Wesentlichen Rechnung getragen worden ist. Die Bestandteile des Weines werden in Grammen, auf 100 ccm Wein bezogen, angegeben.

1. Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Das spezifische Gewicht des Weines wird mit Hilfe des Pyknometers bestimmt. Siehe Seite 7.

2. Bestimmung des Alkohols. s. Seite 78.

3. Bestimmung des Extraktes. s. Seite 73 Übungsbeispiel 4.

4. Bestimmung der Mineralbestandteile.

Enthält der Wein weniger als 4 g Extrakt in 100 ccm, so wird das nach der direkten Methode gewonnene Extrakt vorsichtig verkohlt, indem man eine kleine Flamme unter der Platinschale [1]) hin-

1) Man verwendet hierzu Platinschalen von 85 mm Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, Gewicht ca. 20 g.

Durchschnittszahlen der Analysen verschiedener Weine.

Name des Weines[1])	Spez. Gew.	Alkohol Gew. %	Extrakt	Gesamt-säure (auf Weinsäure bez.) %	Wein-säure %	Weinstein %	Flüchtige Säure (auf Essigsäure bez.) %	Zucker %	Glycerin %	Farb- u. Gerbstoffe %	Stickstoff %	Asche %	Phosphor-säure P_2O_5 %
Mosel-Saar	0,9964	7,99	2,24	0,79	—	—	—	0,031	0,72	—	—	0,175	0,036
Rheingau	1,0005	8,00	2,60	0,81	—	0,20	—	—	0,85	—	—	0,23	0,016
Assmannshäuser Rotwein	0,9952	9,636	2,84	0,48	—	—	—	—	—	0,261	—	0,314	—
Rheinhessen (Liebfrauenmilch)	—	9,91	2,52	0,55	—	—	—	—	1,02	—	—	0,25	0,045
Pfalz	—	8,10	2,43	0,67	—	—	—	0,24	1,12	—	—	0,21	0,034
Baden	—	6,65	2,16	0,91	0,018	0,358	—	0,095	0,494	—	—	0,207	0,025
Elsass	—	6,59	2,069	0,696	0,918	0,168	0,052	—	0,549	—	0,028	0,229	0,038
Französ. Weisswein	0,9963	8,30	3,03	0,66	—	—	—	—	0,97	—	—	0,25	0,032
Französ. Rotwein	0,9982	7,80	2,56	0,57	—	—	—	0,30	0,73	0,18	0,043	0,248	0,030
Schweizer Rotwein	0,9963	8,00	2,31	0,79	—	0,17	0,11	0,17	0,61	0,20	—	0,22	0,03
Tiroler Weisswein	0,9927	8,84	1,87	0,59	—	—	—	—	0,65	0,16	0,020	0,175	0,022
Tiroler Rotwein	0,9940	9,08	2,34	0,62	—	—	—	—	0,65	0,17	0,021	0,222	0,027
Spanischer Süsswein (Alicante)	1,0233	12,78	9,69	0,59	—	—	—	6,55	0,63	0,20	—	0,74	0,039
Griechischer Wein, Malvasier Misistra	1,1646	6,02	41,00	0,90	—	—	—	36,40	—	0,39	—	1,60	—
Griechischer Wein, Vino santo	1,0895	8,46	25,80	0,60	—	—	—	20,40	—	0,37	—	0,86	—
Medizinal-Ungarwein, sog. Tokayer[2]) von Palugyay	1,0635	11,66	21,48	0,65	—	—	—	17,2	0,71	—	—	0,385	0,07

1) Die — der obigen Tabelle bedeuten nicht, dass die Weine von den betreffenden Stoffen frei sind, sondern dass letztere nicht bestimmt wurden. — 2) Eigene Analyse.

und herbewegt. Die Kohle wird mit einem dicken Platindraht zerdrückt und mit heissem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wässerigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringen Aschengehalt in ein Bechergläschen. Nachdem die Kohle vollständig ausgelaugt ist, giebt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie vollständig. Wenn die Asche weiss geworden ist, giesst man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft die Lösung zur Trockene, benetzt den Rückstand mit einer Lösung von Ammoniumkarbonat, glüht ganz schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.

Enthält der Wein 4 g oder mehr Extrakt in 100 ccm, so verdampft man 25 ccm des Weines in einer geräumigen Platinschale und verkohlt den Rückstand sehr vorsichtig; die stark aufgeblähte Kohle wird in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt.

Berechnung: Wurden aus a ccm Wein b g Mineralbestandteile erhalten, so sind enthalten $x = 100 \frac{b}{a}$ g Mineralbestandteile in 100 ccm Wein.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen.

50 ccm Wein werden in einem Becherglase mit Salzsäure angesäuert und auf einem Drahtnetze bis zum beginnenden Kochen erhitzt; dann fügt man heisse Baryumchloridlösung (1 Teil des krystallisierten $BaCl_2 + 2\,H_2O$ in 9 Teilen destilliertem Wasser gelöst) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man lässt den Niederschlag absetzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Baryumchloridlösung zu der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf, lässt 6 Stunden in der Wärme stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt, wäscht den im Becherglase zurückbleibenden Niederschlag wiederholt mit heissem Wasser aus, indem man jedesmal absetzen lässt und die klare Flüssigkeit durch das Filter giesst, bringt zuletzt den Niederschlag auf das Filter und wäscht so lange mit heissem Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr erzeugt. Filter und Niederschlag werden getrocknet, in einem gewogenen Platintiegel verascht und geglüht. Hierauf befeuchtet man den Tiegelinhalt mit wenig Schwefelsäure, raucht letztere ab, glüht schwach, lässt im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung s. Seite 35 u. 36.

6. **Bestimmung der freien Säuren** (Gesamtsäure) s. Seite 104.

7. **Bestimmung der flüchtigen Säuren** s. Seite 105.

8. **Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren** s. Seite 106.

9. **Bestimmung des Glycerins** s. Seiten 84, 85, 86, 87, 88.

10. **Bestimmung des Zuckers.**

Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung.

Vorbereitung des Weines zur Zuckerbestimmung.

Zunächst wird der annähernde Zuckergehalt des zu untersuchenden Weines ermittelt, indem man von dem Extraktgehalte desselben die Zahl 2 abzieht. Weine, die hiernach höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, können unverdünnt zur Zuckerbestimmung verwendet werden; Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen so weit verdünnt werden, dass die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) giebt an, auf das wievielfache Mass man den Wein verdünnen muss, damit die Lösung nicht mehr als 1 Prozent Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, dass die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt. Enthält beispielsweise ein Wein 4,77 g Extrakt in 100 ccm, dann ist der Wein zur Zuckerbestimmung auf das 4,77 — 2 = 2,77 fache oder abgerundet auf das dreifache Mass mit Wasser zu verdünnen. Man lässt in diesem Falle aus einer Bürette 33,3 ccm Wein von 15° C. in ein 100 ccm Kölbchen fliessen und füllt den Wein mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.

Ausführung der Bestimmung des Zuckers im Weine.

100 ccm Wein oder, bei einem Zuckergehalte von mehr als 1 Prozent, 100 ccm eines in der vorher beschriebenen Weise verdünnten Weines werden in einem Messkölbchen abgemessen, in eine Porzellanschale gebracht, mit Alkalilauge neutralisiert und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weissweine handelt, 5 bis 10 g gereinigte Tierkohle, rührt das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit in das 100 ccm-Kölbchen

zurück. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis das Filtrat nach dem Erkalten nahezu 100 ccm beträgt. Man versetzt dasselbe sodann mit 3 Tropfen einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° C. auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so lässt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Weine auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man, wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 15° C. mit Wasser auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ist das Volum des Weines um $^1/_5$ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.

a) Bestimmung des Invertzuckers.

In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetze zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung lässt man aus einer Pipette 25 ccm des in der beschriebenen Weise vorbereiteten Weines fliessen und kocht nach dem Wiederbeginne des lebhaften Aufwallens noch genau 2 Minuten. Man filtriert das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugpumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen und wäscht letzteres mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlage bei 100° C. getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoff-Entwickelungsapparat, leitet trockenen und reinen Wasserstoff hindurch und erhitzt das zuvor gebildete Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dasselbe vollkommen zu metallischem Kupfer reduziert ist. Dann lässt man das Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der Tabelle nach Meissl (siehe

Tabelle 4 am Schluss des chemischen Teiles des Buches). (Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heisser Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.)

b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man misst 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1prozentigen Salzsäure zu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade, dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter Nr. 10a) angegeben, der Invertzuckergehalt bestimmt.

Berechnung: Man rechnet die nach der Inversion mit Salzsäure erhaltene Kupfermenge auf Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein um. Bezeichnet man mit

a die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche vor der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden,

b die Gramme Invertzucker in 100 ccm Wein, welche nach der Inversion mit Salzsäure gefunden wurden, so sind enthalten:

$x = 0{,}95\ (b - a)$ Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.

Anmerkung: Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und des Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

11. Polarisation.

Zur Prüfung des Weines auf sein Verhalten gegen das polarisierte Licht sind nur grosse, genaue Apparate zu verwenden, an denen noch Zehntelgrade abgelesen werden können (siehe S. 131). Die Ergebnisse der Prüfung sind in Winkelgraden, bezogen auf eine 200 mm lange Schicht des ursprünglichen Weines, anzugeben. Die Polarisation ist bei 15° C. auszuführen.

Ausführung der polarimetrischen Prüfung des Weines.

a) Bei Weissweinen. 60 ccm Weisswein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt und mit 3 ccm Bleiessig versetzt; der

entstandene Niederschlag wird abfiltriert. Zu 31,5 ccm des Filtrates setzt man 1,5 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20 ⁰ C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Weine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Mass wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20 ⁰ C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum ist durch die Zusätze um $^1/_5$ vermehrt worden.

Gelingt die Entfärbung eines Weines durch Behandlung mit Bleiessig nicht vollständig, so ist sie mittels Tierkohle auszuführen. Man misst 50 ccm Wein in einem Messkölbchen ab, führt ihn in eine Porzellanschale über, neutralisiert ihn genau mit einer Alkalilösung und verdampft den neutralisierten Wein auf etwa 25 ccm. Zu dem entgeisteten Weinrückstande setzt man 5 bis 10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert die Flüssigkeit ab. Die Tierkohle wäscht man so lange mit heissem Wasser sorgfältig aus, bis je nach der Menge des in dem Wein enthaltenen Zuckers das Filtrat 75 bis 100 ccm beträgt. Man dampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zu 30 bis 40 ccm ein, filtriert den Rückstand in das 50 ccm-Kölbchen zurück, wäscht die Porzellanschale und das Filter mit Wasser aus und füllt das Filtrat bis zur Marke auf. Das Filtrat wird polarisiert; eine Verdünnung des Weines findet bei dieser Vorbereitung nicht statt.

12. Nachweis des unreinen Stärkezuckers durch Polarisation.

a) Hat man bei der Zuckerbestimmung höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker in 100 ccm Wein gefunden und dreht der Wein die Ebene des polarisierten Lichtes nach links oder gar nicht oder höchstens 0,3⁰ nach rechts, so ist dem Weine unreiner Stärkezucker nicht zugesetzt worden.

b) Hat man bei der Zuckerbestimmung höchstens 0,1 g reduzierenden Zucker gefunden und dreht der Wein mehr als 0,3⁰ bis

höchstens 0,6° nach rechts, so ist die Möglichkeit des Vorhandenseins von Dextrin in dem Weine zu berücksichtigen und auf dieses nach Nr. 10 (bez. S. 149) zu prüfen. Ferner ist nach dem folgenden, unter Nr. 12 d) beschriebenen Verfahren die Prüfung auf die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers vorzunehmen.

c) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 höchstens 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden und dreht der Wein bei der Polarisation mehr als 0,6° nach rechts, so ist zunächst nach Seite 149 Nr. 10 auf Dextrin zu prüfen. Ist dieser Stoff in dem Weine vorhanden, so verfährt man zum Nachweise der unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers nach dem folgenden, unter Nr. 12 d) angegebenen Verfahren. Ist Dextrin nicht vorhanden, so enthält der Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers.

d) Hat man bei der Zuckerbestimmung nach Nr. 10 mehr als 0,1 g Gesamtzucker in 100 ccm Wein gefunden, so weist man den Zusatz unreinen Stärkezuckers auf folgende Weise nach:

α) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft; der Verdampfungsrückstand wird mit so viel Wasser versetzt, dass die verdünnte Flüssigkeit nicht mehr als 15% Zucker enthält; die verdünnte Flüssigkeit wird in einem Kolben mit etwa 5 g gärkräftiger Bierhefe, die optisch aktive Bestandteile nicht enthält, versetzt und so lange bei 20 bis 25° C. stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20 prozentigen Kaliumacetatlösung versetzt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter Zusatz von Quarzsand zu einem dünnen Sirup verdampft. Zu dem Rückstande setzt man unter beständigem Umrühren allmählich 200 ccm Alkohol von 90 Volumprozent. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird der alkoholische Auszug in einen Kolben filtriert, Rückstand und Filter mit wenig Alkohol von 90 Volumprozent gewaschen und der Alkohol grösstenteils abdestilliert. Der Rest des Alkohols wird verdampft und der Rückstand durch Wasserzusatz auf etwa 10 ccm gebracht. Hierzu setzt man 2 bis 3 g gereinigte, in Wasser aufgeschlemmte Tierkohle, rührt mit einem Glasstabe wiederholt tüchtig um, filtriert die entfärbte Flüssigkeit in einen kleinen eingeteilten Cylinder und wäscht die Tierkohle mit heissem Wasser aus, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Zeigt dasselbe bei der Polarisation eine Rechtsdrehung von mehr als 0,5°, so enthält der

Wein die unvergorenen Bestandteile des unreinen Stärkezuckers. Beträgt die Drehung gerade + 0,5° oder nur wenig über oder unter dieser Zahl, so wird die Tierkohle aufs neue mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das auf 15° C. abgekühlte Filtrat 30 ccm beträgt. Die bei der Polarisation des Filtrates gefundene Rechtsdrehung wird der zuerst gefundenen hinzugezählt. Wenn das Ergebnis der zweiten Polarisation mehr als den fünften Teil der ersten beträgt, muss die Kohle noch ein drittes Mal mit 30 ccm heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat polarisiert werden.

Anmerkung: Die Rechtsdrehung kann auch durch Bestandteile mancher Honigsorten verursacht sein.

13. Nachweis fremder Farbstoffe in Rotweinen s. Seite 182.

14. Bestimmung der Gesamtweinsäure, der freien Weinsäure, des Weinsteins und der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure s. Seiten 107, 108, 110, 114.

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weissweinen.

Das unter Nr. 5 für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weissweine.

16. Bestimmung der schwefligen Säure s. Seite 190.

17. Bestimmung des Saccharins s. Seite 193.

18. Nachweis der Salicylsäure.

50 ccm Wein werden in einem cylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, dass keine Emulsion entsteht, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Äther-, bez. Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trockenes Filter, verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen verdünnter Ferrichloridlösung. Eine rotviolette Färbung zeigt die Gegenwart von Salicylsäure an. Entsteht dagegen eine schwarze oder dunkelbraune Färbung, so versetzt man die Mischung mit einem Tropfen Salzsäure, nimmt sie mit Wasser auf, schüttelt die Lösung mit Äther-Petroleumäther aus und verfährt mit dem Auszuge nach der oben angegebenen Vorschrift.

19. Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin s. Seite 149.

20. Bestimmung des Gerbstoffes s. Seite 186.

21. Bestimmung des Chlors.

Man lässt 50 ccm Wein in ein Becherglas fliessen, macht ihn mit chlorfreier Sodalösung alkalisch und erwärmt das Gemisch mit aufgedecktem Uhrglase bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung. Den Inhalt des Becherglases bringt man in eine Platinschale, dampft ihn ein, verkohlt den Rückstand und verascht. Die Asche wird mit wenig Salpetersäure befeuchtet, mit warmem Wasser ausgezogen und in dem Filtrate das Chlor mit Silbernitrat gefällt, s. Seite 35.

22. Bestimmung der Phosphorsäure.

50 ccm Wein werden in einer Platinschale mit 0,5 bis 1 g eines Gemisches von 1 Teil Salpeter und 3 Teilen Soda versetzt und zur dickflüssigen Beschaffenheit verdampft. Der Rückstand wird verkohlt, die Kohle mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schliesslich samt dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heissem Wasser aufgenommen und zu dem Auszuge in ein Becherglas von 200 ccm Inhalt filtriert. Man fällt aus der Lösung nach der Seite 40 gemachten Angabe die Phosphorsäure mit Molybdänlösung und bestimmt sie, wie dort näher ausgeführt.

23. Nachweis der Salpetersäure.

a. In Weissweinen.

α) 10 ccm Wein werden entgeistet, mit Tierkohle entfärbt und filtriert. Einige Tropfen des Filtrates lässt man in ein Porzellanschälchen, in welchem einige Körnchen Diphenylamin mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen worden sind, so einfliessen, dass sich die beiden Flüssigkeiten neben einander lagern. Tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung auf, so ist Salpetersäure in dem Weine enthalten.

β) Zum Nachweise kleinerer Mengen von Salpetersäure, welche bei der Prüfung nach α) nicht mehr erkannt werden, verdampft man 100 ccm Wein in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup und fügt nach dem Erkalten so lange absoluten Alkohol zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man filtriert den Niederschlag ab, verdampft das Filtrat, bis der Alkohol vollständig verjagt ist, versetzt den Rückstand mit Wasser und Tierkohle, verdampft das Gemisch auf etwa 10 ccm, filtriert dasselbe und prüft das Filtrat nach α).

b. In Rotweinen.

100 ccm Rotwein versetzt man mit 6 ccm Bleiessig und filtriert; zum Filtrat giebt man 4 ccm einer konzentrierten Lösung von Magnesiumsulfat und etwas Tierkohle. Man filtriert nach einigem Stehen und prüft das Filtrat nach der unter a. α) gegebenen Vorschrift. Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der unter a. β) gegebenen Vorschrift.

Anmerkung. Alle zur Verwendung gelangenden Stoffe, auch das Wasser und die Tierkohle, müssen zuvor auf Salpetersäure geprüft werden. Salpetersäure enthaltende Stoffe dürfen natürlich nicht angewendet werden.

24. und 25. Nachweis von Baryum und Strontium.

100 ccm Wein werden eingedampft und verascht. Die Asche nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert die Lösung und verdampft das Filtrat zur Trockene. Das trockene Salzgemenge wird spektroskopisch auf Baryum und Strontium geprüft. Ist durch die spektroskopische Prüfung das Vorhandensein von Baryum oder Strontium festgestellt, so ist die quantitative Bestimmung derselben auszuführen.

26. Bestimmung des Kupfers.

Das Kupfer wird in $\frac{1}{2}$ bis 1 l Wein elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen.

C. Beurteilung.

Durch das Gesetz betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 20. April 1892 ist der Zusatz einer grösseren Anzahl von Stoffen zum Wein untersagt.

Diese sind die zum Klären (Schönen) des Weines benutzten Körper Alaun- oder andere Aluminiumverbindungen, sowie Magnesium-, Baryum- und Strontiumverbindungen. Ferner ist verboten, dem Weine zuzusetzen: Borsäure, Glycerin, Kermesbeeren, Salicylsäure, Saccharin, unreinen, d. h. freien Amylalkohol enthaltenden Sprit, unreinen Stärkezucker, Teerfarbstoffe, Gummi, Dextrin u. s. w.

Um den abnorm hohen Säuregehalt eines Mostes zu vermindern und gleichzeitig den Zuckergehalt desselben, bez. Alkoholgehalt des künftigen Weines zu erhöhen, lässt man den Most unter Zusatz von Zucker und entsprechender Verdünnung mit Wasser vergären. Man nennt dieses Verfahren Gallisieren. Nach § 3 des oben

erwähnten Weingesetzes ist der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wässeriger Lösung, erlaubt; jedoch darf durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung der Gehalt des Weines an Extraktstoffen und Mineralbestandteilen nicht unter die bei ungezuckertem Weine des Weinbaugebietes, dem der Wein nach seiner Benennung entsprechen soll, in der Regel beobachteten Grenzen herabgesetzt werden.

Der Bundesrat hat in einer Bekanntmachung vom 29. April 1892 diese Grenzen, wie folgt, bestimmt: bei Wein, welcher nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, darf durch den Zusatz wässeriger Zuckerlösung

a) der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1,5 g, der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1,1 g, der nach Abzug der freien Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1 g,

b) der Gehalt an Mineralbestandteilen nicht unter 0,14 g in einer Menge von 100 ccm Wein herabgesetzt werden.

Des weiteren sind für die Beurteilung der Weine folgende Normen aufgestellt, die jedoch als endgiltige noch nicht angesehen werden können:

Phosphorsäure. Der Phosphorsäuregehalt beträgt mindestens den zehnten Teil der Asche, meist nicht unter 0,02 g in 100 ccm Wein.

Gesamtsäure und flüchtige Säuren. Der Gehalt reiner Weine an Gesamtsäure schwankt im Allgemeinen zwischen 0,4 g und 1,5 g in 100 ccm. Reine unversetzte deutsche Weissweine mit weniger als 0,4 g Gesamtsäure, einschliesslich höchstens 0,075 g flüchtigen Säuren, d. h. mit weniger als 0,325 g nichtflüchtigen Säuren haben in 100 ccm in der Regel einen Extraktgehalt von mindestens 1,7 g in 100 ccm. Ein Weisswein mit mehr als 0,08 g flüchtigen Säuren ist als stichig, ein solcher mit mehr als 0,12 g als verdorben anzusehen. Für Rotwein gelten die entsprechenden Minimalzahlen 0,12 g, bez. 0,15 g in 100 ccm.

Glycerin. Das Verhältnis des Glycerins zum Alkohol schwankt innerhalb der Grenzen 7 : 100 bis 14 : 100, beträgt jedoch meist 1 : 10. Die Menge des Glycerins soll nicht mehr als $^2/_3$ des nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibenden Extraktrestes betragen.

Gerbsäure. Der Gerbstoff leichter Rotweine beträgt nicht unter 0,15 g, bei schweren Rotweinen nicht über 0,2 g in 100 ccm.

Schwefelsäure. Der Gehalt an Kaliumsulfat soll 2 g im Liter nicht übersteigen. (Gegen diese Forderung sind von verschiedenen Seiten Bedenken laut geworden.)

Schweflige Säure. Nach einem Gutachten der medizinischen Fakultät der Universität Wien vom 19. März 1887 darf der Gehalt an freier, bez. an Alkalien gebundener schwefliger Säure 8 mg im Liter (0,0008 g in 100 ccm) nicht übersteigen. Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie hat am 17. Mai 1890 beschlossen, dass Weine, die mehr als 80 mg schweflige Säure im Liter (0,008 g in 100 ccm) enthalten, als stark geschwefelt zu bezeichnen seien. C. Schmitt und Ripper haben die Beobachtung gemacht, dass schweflige Säure in älteren Weinen nur zum kleinen Teile in freiem Zustande vorkommt. Die genannten Autoren stellten fest, dass aldehydschweflige Säure ein sehr wesentlicher Bestandteil der Bouquetstoffe der Weine ist.

Bei Süssweinen, insbesondere dem Medizinal-Ungarwein, ist der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt um so höher, je grösser die Menge des unvergorenen Zuckers ist. Bei Natursüssweinen soll der Gehalt an zuckerfreiem Extrakt, der sog. Extraktrest (Gesamt-Extrakt minus Zucker) nicht unter 4 g in 100 ccm betragen. Der Phosphorsäuregehalt darf nicht unterhalb der Grenze 0,04 g in 100 ccm (nach neueren Arbeiten nicht unter 0,06 g in 100 ccm) liegen.

3. Branntweine.

A. Zusammensetzung.

Zur Gewinnung von Branntweinen dienen alkoholhaltige Flüssigkeiten, z. B. Trauben- und Obstwein. Durch Destillation des Weines gewinnt man den Cognac, aus dem in den Weintrestern verbleibenden Alkohol den Tresterbranntwein.

Des weiteren werden zuckerhaltige Stoffe, wie Zuckerrüben, süsse Früchte (Kirschen und Zwetschen), ferner die bei der Rübenzuckerfabrikation oder bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrohr hinterbleibende Masse, die Melasse, vergoren und aus den Gärprodukten durch Destillation alkoholische Getränke gewonnen.

Aber auch aus stärkemehlhaltigen Rohstoffen (Kartoffeln, Roggen, Mais, Reis) wird auf geeignete Weise Zucker gebildet, dieser vergoren, und durch Destillation werden Branntweine

erhalten: Aus Kartoffeln der meist fuselreiche Kartoffelschnaps, aus Getreidearten, vorzugsweise Roggen der „Korn“, aus Reis der Arak. Den Kirsch- und Zwetschenbranntwein pflegt man zu den Edelbranntweinen zu rechnen.

Die Bestandteile der Branntweine sind je nach ihrer Herkunft verschieden; sie stellen 30—60 % Alkohol haltende, farblose oder gefärbte Flüssigkeiten dar, denen Amylalkohol (Fuselöl), Fettsäuren, Blausäure, Aldehyde, Ester u. s. w., sowie Kupfer aus den zur Destillation benutzten Kupferblasen beigemischt sein können.

B. Untersuchung und Beurteilung.

Zur Bestimmung des Fuselöls in Branntweinen benutzt man das auf S. 81 ausführlich erörterte Verfahren.

Es erweist sich ferner nötig, Bestimmungen des Alkoholgehaltes (s. S. 77), der Säure, der Ester, der Blausäure (s. S. 178), der Aldehyde, des Kupfers auszuführen.

Die Bestimmung von Säure und Ester in einem Branntwein nimmt man, wie folgt, vor: 50 ccm Branntwein werden unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator mit $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge titriert, hierauf unter weiterem Zusatz von 50 ccm $^1/_{10}$ Normal-Alkalilauge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt und die von den Säuren der Ester nicht gebundene Alkalimenge mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert.

Zur Beurteilung der Edelbranntweine haben Amthor und Zink[1]) eine beachtenswerte Arbeit veröffentlicht, auf welche hier verwiesen sein mag. Des weiteren seien erwähnt: K. Windisch: Die Zusammensetzung des Kirschbranntweines (Verlag von Julius Springer, Berlin 1895) und die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweines (in gleichem Verlage 1898).

IX. Trinkwasser.

A. Zusammensetzung.

Wasser zu Trink- oder Kochzwecken wird entweder zu Tage tretenden Quellen entnommen oder mit Hilfe von Pumpbrunnen aus

1) Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene u. s. w. IV. Jahrgang 1897, S. 363.

tieferen Lagen der Erdschicht, je nach Bedarf, emporgehoben. See- und Flusswasser, das zur Wasserversorgung grosser Städte in Tiefebenen häufig benutzt zu werden pflegt, muss, bevor es in die allgemeinen Wasserleitungen geführt wird, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen werden. Diese besteht meist in einer Filtration durch Sand.

Das Trinkwasser muss, wenn es frisch geschöpft oder der Wasserleitung entnommen wird, eine klare, farblose, geruchlose Flüssigkeit bilden und einen erfrischenden Geschmack besitzen. Dieser wird durch den Gehalt an freier Kohlensäure bedingt. Trinkwasser soll frei sein von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Nitriten und darf von Nitraten, Chloriden, Sulfaten und Karbonaten, sowie von sogenannter organischer Substanz nur kleine Mengen enthalten, für welche die unten folgenden Grenzzahlen festgesetzt sind. Von pathogenen Bakterien sei Trinkwasser frei.

Grenzzahlen eines guten Trinkwassers.

Der Abdampfrückstand eines Liters Wasser überschreite die Zahl 0,5 g nicht erheblich. Die Gesamthärte betrage ca. 18 deutsche Härtegrade (= 0,18 g $CaO + MgO$ in 1 Liter). In 1 Liter Wasser seien enthalten:

Chlor, Cl, (als Chloride)	0,008—0,05 g
Schwefelsäure, SO_3, (als Sulfate) . .	0,063—0,09 g
Salpetersäure, N_2O_5, (als Nitrate) . .	0,004—0,01 g
Organische Substanz	0,03 —0,05 g

B. Untersuchung.

1. Nachweis von Ammoniak.

Man versetzt 50 ccm des zu untersuchenden und das gleiche Volum destillierten Wassers in 3 cm weiten Glascylindern mit 2 ccm Nessler'schem Reagenz (s. Reagenzienverzeichnis) und vergleicht, ob die Gelbfärbung des zu untersuchenden Wassers intensiver als die Kontrollprobe ist und eventuell bräunliche Flocken abscheidet.

2. Nachweis von Schwefelwasserstoff.

200 ccm Wasser bringt man in einen nicht zu weiten Glascylinder, versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Salmiakgeist

und fügt 2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium in Wasser (1 + 99) zu. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt alsbald eine blauviolette Färbung der Flüssigkeit ein.

3. Nachweis von Nitriten (salpetrigsauren Salzen).

Man versetzt 100—200 ccm Wasser mit einigen Tropfen Zinkjodidstärkelösung (s. Reagenzienverzeichnis), säuert mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) an und beobachtet, ob nach 5 bis spätestens 10 Minuten eine Blaufärbung der Flüssigkeit sich zeigt.

4. Bestimmung des Chlors.

100—200 ccm Wasser werden mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung gefällt. Das Silberchlorid wird nach bekannter Methode bestimmt und auf Cl nach S. 35 berechnet.

5. Bestimmung der Schwefelsäure.

100—200 ccm Wasser werden mit Salpetersäure angesäuert und in der Hitze mit Baryumnitratlösung gefällt. Das abgeschiedene Baryumsulfat wird nach bekannter Methode bestimmt und auf SO_3 nach S. 36 berechnet.

6. Bestimmung der Salpetersäure.

Man überzeugt sich von der Anwesenheit der Salpetersäure in reinem Wasser, indem man einen Tropfen desselben mit 10 Tropfen einer (farblosen) Anreibung von Brucin mit konzentrierter Schwefelsäure sich berühren lässt. Die Anwesenheit von Salpetersäure bewirkt eine rote Zone, deren Farbe alsbald in orange, dann gelb übergeht.

Zur quantitativen Bestimmung dampft man 1—2 Liter des Wassers auf dem Wasserbade zur Trockene und bestimmt in dem Rückstande nach dem Reichardt'schen oder besser Schulze-Tiemann'schen Verfahren (s. Seiten 36—40) die Salpetersäure.

7. Bestimmung des Abdampfrückstandes.

Man verdampft 200—500 ccm Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade, erhitzt ca. 3 Stunden bei 110° im Trockenschranke und stellt nach dem Erkalten das Gewicht fest.

Glüht man den Trockenrückstand, so entweicht die an Calcium- und Magnesiumoxyd gebundene Kohlensäure, und die organischen Anteile des Abdampfrückstandes werden zerstört. Man stellt nach dem Erkalten im Exsikkator abermals das Gewicht fest. Die

Differenz zwischen Abdampf- und Glührückstand bezeichnet man als Glühverlust.

8. Bestimmung der Härte.

Die Härte eines Wassers ist abhängig von der Menge der in Lösung befindlichen Calcium- und Magnesiumsalze. Fügt man zu einer Lösung der alkalischen Erden eine Seifenlösung, so scheiden sich in unlöslicher Form die Calcium- und Magnesiumseifen ab. So lange die Kaliseifenlösung nicht im Überschuss hinzugefügt wird, lässt sich beim Schütteln der Flüssigkeit eine Schaumbildung, die einige Minuten anhält, nicht erzielen. Sind die sämtlichen vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze ausgefällt, erst dann bildet auf weiteren Zusatz von Kaliseifenlösung diese mit dem Wasser beim Schütteln einen feinblasigen Schaum. Man kann daher durch eine Seifenlösung, die man gegen eine Calciumsalzlösung von bekanntem Gehalt eingestellt hat, titrimetrisch den Gehalt eines Wassers an Calcium- und Magnesiumsalzen ermitteln. Die Härte wird nach sogenannten Härtegraden bestimmt, wobei man die Magnesiumsalze einfach als Calciumverbindungen mit in Rechnung zu stellen pflegt.

Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Teil CaO in 100000 Teilen Wasser, ein französischer Härtegrad 1 Teil CO_3Ca in 100000 Teilen Wasser, ein englischer Härtegrad 1 Teil CO_3Ca in 70000 Teilen (= 1 Gallone) Wasser. Zur Titration bedient man sich des nebenstehend abgebildeten Hydrotimeters, einer kleinen Tropfbürette (s. Abb. 79).



Abb. 79. Hydrotimeter zur Härtebestimmung des Wassers.

Man füllt in diese die Seifenlösung nach Boutron und Boudet (s. Reagenzienverzeichnis!). Jeder Grad des Hydrotimeters entspricht 1 Teil CO_3Ca in 100000 Teilen, zeigt also direkt die französischen Härtegrade an.

Man füllt ein ca. 75 ccm Flüssigkeit fassendes, bei 40 ccm mit einer Marke versehenes Stöpselglas mit 40 ccm des zu untersuchenden Wassers und fügt aus dem Hydrotimeter die Seifenlösung in kleineren Mengen unter starkem Umschütteln so lange zu, bis ein feinblasiger, dichter, mindestens 5 Minuten bleibender Schaum gebildet wird. Hat der Vorversuch ergeben, dass bis zu diesem Punkt 22° nicht ausreichen, so muss man das Wasser entsprechend verdünnen.

Will man die französischen auf deutsche Härtegrade umrechnen, so hat man die erhaltene Zahl mit 0,56 zu multiplizieren, denn $CO_3Ca : CaO = 100 : 56$.

Nach dem vorstehenden Verfahren findet man die Gesamthärte. Zur Ermittelung der sog. bleibenden Härte kocht man 100 ccm Wasser während einer halben Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers mit destilliertem, filtriert, füllt auf 100 ccm nach dem Erkalten wieder auf und verwendet hiervon 40 ccm erneut zur Härtebestimmung nach dem obigen Verfahren. Durch das Kochen werden die Bikarbonate des Calciums und Magnesiums zerlegt, die abgeschiedenen Karbonate werden durch Filtration beseitigt, und in Lösung befinden sich die Chloride, Sulfate und Nitrate des Calciums und Magnesiums.

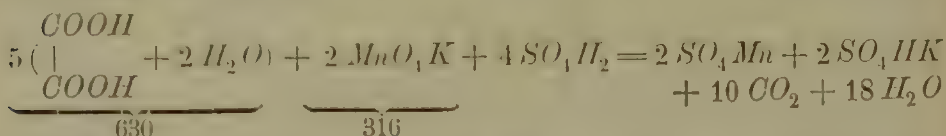
9. Bestimmung der sog. organischen Substanz.

Diese Bestimmung geschieht nach Kubel-Tiemann durch Feststellung der Oxydierbarkeit des Wassers durch Kaliumpermanganat.

Die organische Substanz wird durch Titration mit $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung, welche gegen $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure eingestellt ist, bestimmt.

Der Titer der Kaliumpermanganatlösung muss bei jeder neuen Versuchsanordnung von neuem festgestellt werden.

Oxalsäure und Kaliumpermanganat reagieren im Sinne folgender Gleichung auf einander:



$$\underbrace{5\left(\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH\end{array} + 2\,H_2O\right)}_{630} + \underbrace{2\,MnO_4K}_{316} + 4\,SO_4H_2 = 2\,SO_4Mn + 2\,SO_4HK + 10\,CO_2 + 18\,H_2O$$

630 Teile Oxalsäure zersetzen also 316 Teile Kaliumpermanganat. Man bereitet eine Oxalsäurelösung, welche 0,63 g Säure im Liter enthält (= $^1/_{100}$ Normal), des weiteren eine Kaliumpermanganatlösung, welche 0,316 g des Salzes im Liter gelöst enthält.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers in einer Kochflasche mit 6 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure + 4 Vol. Wasser) und 10 ccm obiger Kaliumpermanganatlösung 10 Minuten lang gekocht. Hierauf fügt man 10 ccm der $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäurelösung zu und titriert nach der Entfärbung mit der $^1/_{100}$ Normal-Kaliumpermanganatlösung zurück. 10 ccm der letzteren enthalten 0,00316 g MnO_4K.

Nach den Ermittelungen von Kubel entspricht 1 Teil Kaliumpermanganat 5 Teilen „organischer Substanz.“ Man hat die gefundene Menge Kaliumpermanganat zur Umrechnung auf „organische Substanz“ daher mit 5 zu multiplizieren.

Enthält das Wasser salpetrige Säure, so wirkt diese ebenfalls reduzierend auf Kaliumpermanganat ein. Es ist vorgeschlagen worden, in diesem Falle für jeden gefundenen Teil salpetrige Säure 1,66 Teile Kaliumpermanganat in Abzug zu bringen.

C. Beurteilung.

Die Beurteilung der Güte und Brauchbarkeit eines Trinkwassers ist nur zum Teil von dem Ausfall der chemischen Analyse abhängig. Ein gewichtiges Wort wird der Bakteriologe bei der Beurteilung mitzusprechen haben. Man hat früher der Zahl der aus dem Wasser auf geeignete Weise hergestellten Bakterienkolonien eine übertrieben grosse Bedeutung beigelegt. Nicht die Zahl dieser Bakterien ist von Belang, sondern ihre Schädlichkeit. Der Nachweis pathogener Bakterien in einem Trinkwasser ist daher von grösster Bedeutung.

Wer sich über die Chemie und die bakteriologische Prüfung des Trinkwassers eingehender orientieren will, dem seien folgende Werke genannt:

Tiemann-Gärtner: Untersuchung und Beurteilung der Wässer, Verlag von Vieweg & Sohn. Braunschweig, 4. Auflage 1898.

Ohlmüller: Untersuchung des Wassers, Verlag von Jul. Springer, Berlin, II. Auflage 1896.

C. Mez: Mikroskopische Wasseranalyse, Anleitung zur Untersuchung des Wassers, Verlag von Jul. Springer, Berlin 1898.

C. Flügge: Die Mikroorganismen. Darin „Vorkommen von Bakterien im Wasser“ von R. Pfeiffer. S. 517. Verlag von F. C. W. Vogel in Leipzig. III. Auflage. 1896.

C. Günther: Einführung in das Studium der Bakteriologie. A. Allgemeines V, b. Wasseruntersuchung. Verlag von G. Thieme in Leipzig. IV. Auflage. 1897.

C. Tabellen.

1. Atomgewichtstabelle.

(Nach den Festsetzungen der von dem Vorstande der deutschen Chemischen Gesellschaft ernannten Kommission, der Herren Landolt, Ostwald, Seubert.)

Aluminium	*Al*	27,1	Nickel	*Ni*	58,7
Antimon	*Sb*	120	Niobium	*Nb*	94
Argon (?)	*A*	40	Osmium	*Os*	191
Arsen	*As*	75	Palladium	*Pd*	106
Baryum	*Ba*	137,4	Phosphor	*P*	31
Beryllium	*Be*	9,1	Platin	*Pt*	194,8
Blei	*Pb*	206,9	Praseodym (?)	*Pr*	140
Bor	*B*	11	Quecksilber	*Hg*	200,3
Brom	*Br*	79,96	Rhodium	*Rh*	103
Cadmium	*Cd*	112	Rubidium	*Rb*	85,4
Caesium	*Cs*	133	Ruthenium	*Ru*	101,7
Calcium	*Ca*	40	Samarium (?)	*Sa*	150
Cerium	*Ce*	140	Sauerstoff	*O*	16
Chlor	*Cl*	35,45	Scandium	*Sc*	44,1
Chrom	*Cr*	52,1	Schwefel	*S*	32,06
Eisen	*Fe*	56	Selen	*Se*	79,1
Erbium (?)	*Er*	166	Silber	*Ag*	107,93
Fluor	*F*	19	Silicium	*Si*	28,4
Gallium	*Ga*	70	Stickstoff	*N*	14,04
Germanium	*Ge*	72	Strontium	*Sr*	87,6
Gold	*Au*	197,2	Tantal	*Ta*	183
Helium (?)	*He*	4	Tellur	*Te*	127
Indium	*In*	114	Thallium	*Tl*	204,1
Iridium	*Ir*	193	Thorium	*Th*	232
Jod	*J*	126,85	Titan	*Ti*	48,1
Kalium	*K*	39,15	Uran	*U*	239,5
Kobalt	*Co*	59	Vanadin	*V*	51,2
Kohlenstoff	*C*	12	Wasserstoff	*H*	1,01
Kupfer	*Cu*	63,6	Wismut	*Bi*	208,5
Lanthan	*La*	138	Wolfram	*W*	184
Lithium	*Li*	7,03	Ytterbium	*Yb*	173
Magnesium	*Mg*	24,36	Yttrium	*Y*	89
Mangan	*Mn*	55	Zink	*Zn*	65,4
Molybdän	*Mo*	96	Zinn	*Sn*	118,5
Natrium	*Na*	23,05	Zirkonium	*Zr*	90,6
Neodym (?)	*Nd*	144			

2. Reagenzienverzeichnis.

Ammoniummolybdatlösung. Man löst 150 g gepulvertes Ammoniummolybdat in 300 g Wasser und wenig Ammoniak, verdünnt mit Wasser auf 1 l und giesst diese Flüssigkeit unter Umrühren in 1 l Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,185—1,20 (= 31—32% NO_3H).

Ammoniumoxalatlösung. 1 Teil Ammoniumoxalat + 19 Teile Wasser.

Barytwasser. 1 Teil krystallisierter Ätzbaryt ($Ba[OH]_2$ + 8 H_2O) wird in 19 Teilen Wasser gelöst.

Baryumnitratlösung. 1 Teil Baryumnitrat + 19 Teile Wasser.

Bechi's Lösung zur Prüfung der Fette. 1 g Silbernitrat wird in 200 g reinem Alkohol von 98 Volumprozent unter Hinzufügung von 0,1 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,153 gelöst und mit 40 g Äther versetzt. Vor dem Gebrauch zu filtrieren! (Vergl. Seite 234.)

Fehling'sche Lösung. Da die Fehling'sche Lösung bei längerer Aufbewahrung sich zersetzt, bereitet man sie jedesmal frisch durch Vermischen gleicher Volumina der folgenden zwei Lösungen:

I. Cuprisulfatlösung. 34,639 g krystallisiertes (nicht verwittertes) Cuprisulfat (SO_4Cu + 5 H_2O) löst man in Wasser und verdünnt die Lösung bei 15⁰ C. auf 500 ccm.

II. Seignettesalzlösung. 173 g krystallisiertes Seignettesalz (Kalium-Natriumtartrat) und 51,6 g Natriumhydroxyd löst man in Wasser und verdünnt bei 15⁰ C. auf 500 ccm.

Vergl. die Zusammensetzung der Fehling'schen Lösung zur Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten Seite 128.

v. Hübl's Jodlösung. Siehe Seite 61.

Jodeosinlösung. 0,002 g Jodeosin in 1 l Äther zu lösen.

Jodlösung v. Hübl's. Siehe Seite 61.

Jodzinkstärkelösung. 4 g Stärke, 20 g Zinkchlorid, 100 g Wasser kocht man unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist. Dann wird der erkalteten Flüssigkeit die farblose, filtrierte Zinkjodidlösung, frisch bereitet durch Erwärmen von 1 g Zinkfeile mit 2 g Jod und 10 g Wasser, hinzugefügt, hierauf die Flüssigkeit zu 1 l verdünnt und filtriert.

Aus dem Zinkjodid scheiden eine Anzahl Körper (Chlor, Brom, salpetrige Säure, Ferrisalze) Jod ab, wodurch die Lösung infolge der Bildung von Jodstärke tief blau gefärbt wird.

Kalilauge, Normal-. Eine Kaliumhydroxydlösung, von welcher 1 l 56,16 g *KOH* enthält.

Kaliumquecksilberjodidlösung. 1,35 g Mercurichlorid und 5 g Kaliumjodid werden in 100 g Wasser gelöst.

Kaliumwismutjodidlösung nach Kraut. Man löst 80 g Wismutsubnitrat in 200 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,18 (30 %) und giesst diese Lösung in eine konzentrierte Lösung von 272 g Kaliumjodid in Wasser. Nach dem Auskrystallisieren des Kaliumnitrats verdünnt man die Flüssigkeit auf 1 l.

Kochenilletinktur. 3 g Kochenille maceriert man mit einem Gemisch von 50 g Weingeist und 200 g Wasser und filtriert.

Kurkumapapier. Im Kurkumarhizom ist ein mit Wasser ausziehbarer gelber Farbstoff, der durch Alkalien nicht verändert und ein in Weingeist löslicher gelber Farbstoff enthalten, welcher durch Alkalien gebräunt wird. Zur Bereitung des Kurkumapapieres zieht man das gepulverte Kurkumarhizom zunächst mit Wasser aus, so lange dieses noch gefärbt wird, und behandelt den Rückstand mit Alkohol. Mit der weingeistigen Lösung bestreicht man gutes alkali- und säurefreies Postpapier oder tränkt mit dieser Lösung alkali- und säurefreies Filtrierpapier. Das getrocknete und in Streifen geschnittene Papier wird vor Licht geschützt aufbewahrt.

Lackmuspapier. Die im Handel erhältlichen Lackmuswürfel werden pulvrisiert und mit Weingeist behandelt, wodurch der Farbstoff Erythrolitmin beseitigt wird. Den Rückstand zieht man mit heissem Wasser aus, welches den Farbstoff Azolitmin aufnimmt, filtriert und teilt das Filtrat in zwei ungleiche Teile. Zu dem grösseren Teile (ca. $^3/_4$) fügt man vorsichtig verdünnte Schwefelsäure, bis die blaue Färbung der Flüssigkeit gerade in Rot umgeschlagen ist. Mit dieser Lösung vermischt man das reservierte Viertel und tränkt mit diesem Gemisch säurefreies, bez. alkalifreies Papier.

Zur Herstellung des roten Lackmuspapieres versetzt man die Azolitminlösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich bleibenden Rötung und tränkt mit dieser Flüssigkeit das säure-,

bez. alkalifreie Papier. Das getrocknete und in Streifen geschnittene Lackmuspapier wird vor Licht geschützt aufbewahrt.

Magnesiagemisch (Magnesiamixtur). 100 Teile krystallisierten Magnesiumchlorids, 140 Teile Ammoniumchlorid werden in 1500 Teilen destilliertem Wasser gelöst und mit 700 Teilen 10 prozentigem Salmiakgeist (vom spezifischen Gewicht 0,960) versetzt. Man überlässt diese Lösung einige Tage der Ruhe und filtriert.

Millon's Reagenz. Man löst 1 Teil metallisches Quecksilber unter Abkühlen in 1 Teil kalter, rauchender Salpetersäure oder in 1 Teil Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 (zuletzt unter schwachem Erwärmen) und verdünnt mit 2 Teilen destilliertem Wasser. Man lässt absetzen und giesst von dem Bodensatz klar ab.

In dem Millon'schen Reagenz liegt eine oxydhaltige Mercuronitratlösung vor.

Natriumphospho-wolframatlösung. 100 Teile Natriumwolframat ($WO_4Na_2 + 2\ H_2O$) und 70 Teile Natriumphosphat ($PO_4HNa_2 + 12\ H_2O$) werden in 500 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert.

Natriumthiosulfatlösung, $^1/_{10}$ Normal-. In 1 l sind 24,8 g krystallisiertes Natriumthiosulfat ($S_2O_3Na_2 + 5\ H_2O$) enthalten.

Natronlauge, Normal-. Eine Natriumhydroxydlösung, von welcher 1 l 40,06 g $NaOH$ enthält.

Nessler's Reagenz. Man trägt in eine Lösung von 2 g Kaliumjodid in 5 g Wasser so lange Mercurijodid nach und nach ein, bis dieses nicht mehr gelöst wird. Es sind hierzu ca. 3,2 g erforderlich. Man verdünnt hierauf mit 20 g Wasser und 40 g Kalilauge (13,4 g KOH + 26,6 g Wasser) und filtriert nach dem Absetzen durch Asbest. Die Flüssigkeit wird in mit Glasstopfen verschliessbaren Flaschen vor Licht geschützt aufbewahrt.

Phenolphtaleïnlösung. 1 Teil Phenolphtaleïn wird in 100 Teilen verdünntem Alkohol gelöst.

Sachsse'sche Quecksilberlösung. 18 g Hydrargyrijodid, 25 g Kaliumjodid und 80 g Kaliumhydroxyd werden in Wasser gelöst und zu 1 l mit Wasser verdünnt.

Salzsäure, Normal-. Eine Lösung von Chlorwasserstoff in Wasser, von welcher 1 l 36,46 g HCl enthält.

Schwefelkaliumlösung. (Zum Ausfällen des Quecksilbers bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl.) 250 g Schwefelkalium (Schwefelleber) werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

Schwefelsäure, Normal-. Eine Lösung von Schwefelsäure in Wasser, von welcher 1 l das halbe Molekulargewicht von SO_4H_2 in Grammen $= \frac{98,08}{2} = 49,04$ g SO_4H_2 enthält.

Schwefelsäuregemisch zur Zerstörung stickstoffhaltiger organischer Substanzen nach dem Kjeldahl'schen Verfahren: Man mischt 160 g konzentrierte Schwefelsäure, 40 g rauchende Schwefelsäure und 20 g Phosphorsäureanhydrid.

Seifenlösung nach Boutron und Boudet. Man bereitet zunächst eine Kaliseife, wie folgt: 150 Teile Bleipflaster (Emplastrum Lithargyri) werden auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Teilen reinem Kaliumkarbonat zu einer gleichmässigen Masse verrieben. Diese wird mit absolutem Alkohol extrahiert und die Lösung nach dem Absetzen filtriert. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade ab und trocknet die Seife im Wasserbade völlig aus.

Von dieser Seife löst man 10 Teile in 260 Teilen Alkohol von 56 Gew.-Prozent, filtriert heiss und lässt erkalten. Mit dem Hydrotimeter (s. Seite 285) bestimmt man den Gehalt der Lösung, indem man 40 ccm Baryumnitratlösung (0,574 g reines bei 100° getrocknetes Baryumnitrat in 1 l Wasser gelöst; 100 ccm dieser Lösung entsprechen 22 mg CO_3Ca; 40 ccm daher 8,8 mg CO_3Ca = 22 französische Härtegrade) nach und nach unter Umschütteln mit der Seifenlösung versetzt, bis ein feinblasiger Schaum mindestens 5 Minuten lang bleibt. Gebraucht man hierzu weniger als 22 Grade des Hydrotimeters, so muss man die Seifenlösung mit 56 prozentigem Alkohol entsprechend verdünnen.

Silbernitratlösung, $^1/_{10}$ Normal-. Eine Lösung von Silbernitrat in Wasser, von welcher 1 l 16,997 g NO_3Ag enthält.

Zinkjodidstärkelösung s. Jodzinkstärkelösung.

Zinnchlorürlösung. 5 Teile krystallisiertes Stannochlorid, $SnCl_2 + 2\,H_2O$, werden mit 1 Teil Salzsäure zu einem Brei angerührt und dieser mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest oder Glaswolle filtriert.

3. Tabelle zur Dextrosebestimmung nach Allihn.

Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
10	6,1	51	26,4	92	46,9	133	67,7	174	89,0
11	6,6	52	26,9	93	47,4	134	68,2	175	89,5
12	7,1	53	27,4	94	47,9	135	68,8	176	90,0
13	7,6	54	27,9	95	48,4	136	69,3	177	90,5
14	8,1	55	28,4	96	48,9	137	69,8	178	91,1
15	8,6	56	28,8	97	49,4	138	70,3	179	91,6
16	9,0	57	29,3	98	49,9	139	70,8	180	92,1
17	9,5	58	29,8	99	50,4	140	71,3	181	92,6
18	10,0	59	30,3	100	50,9	141	71,8	182	93,1
19	10,5	60	30,8	101	51,4	142	72,3	183	93,7
20	11,0	61	31,3	102	51,9	143	72,9	184	94,2
21	11,5	62	31,8	103	52,4	144	73,4	185	94,7
22	12,0	63	32,3	104	52,9	145	73,9	186	95,2
23	12,5	64	32,8	105	53,5	146	74,4	187	95,7
24	13,0	65	33,3	106	54,0	147	74,9	188	96,3
25	13,5	66	33,8	107	54,5	148	75,5	189	96,8
26	14,0	67	34,3	108	55,0	149	76,0	190	97,3
27	14,5	68	34,8	109	55,5	150	76,5	191	97,8
28	15,0	69	35,3	110	56,0	151	77,0	192	98,4
29	15,5	70	35,8	111	56,5	152	77,5	193	98,9
30	16,0	71	36,3	112	57,0	153	78,1	194	99,4
31	16,5	72	36,8	113	57,5	154	78,6	195	100,0
32	17,0	73	37,3	114	58,0	155	79,1	196	100,5
33	17,5	74	37,8	115	58,6	156	79,6	197	101,0
34	18,0	75	38,3	116	59,1	157	80,1	198	101,5
35	18,5	76	38,8	117	59,6	158	80,7	199	102,0
36	18,9	77	39,3	118	60,1	159	81,2	200	102,6
37	19,4	78	39,8	119	60,6	160	81,7	201	103,2
38	19,9	79	40,3	120	61,1	161	82,2	202	103,7
39	20,4	80	40,8	121	61,6	162	82,7	203	104,2
40	20,9	81	41,3	122	62,1	163	83,3	204	104,7
41	21,4	82	41,8	123	62,6	164	83,8	205	105,3
42	21,9	83	42,3	124	63,1	165	84,3	206	105,8
43	22,4	84	42,8	125	63,7	166	84,8	207	106,3
44	22,9	85	43,4	126	64,2	167	85,3	208	106,8
45	23,4	86	43,9	127	64,7	168	85,9	209	107,4
46	23,9	87	44,4	128	65,2	169	86,4	210	107,9
47	24,4	88	44,9	129	65,7	170	86,9	211	108,4
48	24,9	89	45,4	130	66,2	171	87,4	212	109,0
49	25,4	90	45,9	131	66,7	172	87,9	213	109,5
50	25,9	91	46,4	132	67,2	173	88,5	214	110,0

Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose	Kupfer	Dextrose
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
215	110,6	257	133,0	299	156,0	341	179,3	383	203,1
216	111,1	258	133,5	300	156,5	342	179,8	384	203,7
217	111,6	259	134,1	301	157,1	343	180,4	385	204,3
218	112,1	260	134,6	302	157,6	344	180,9	386	204,8
219	112,7	261	135,1	303	158,2	345	181,5	387	205,4
220	113,2	262	135,7	304	158,7	346	182,1	388	206,0
221	113,7	263	136,2	305	159,3	347	182,6	389	206,5
222	114,3	264	136,8	306	159,8	348	183,2	390	207,1
223	114,8	265	137,3	307	160,4	349	183,7	391	207,7
224	115,3	266	137,8	308	160,9	350	184,3	392	208,3
225	115,9	267	138,4	309	161,5	351	184,9	393	208,8
226	116,4	268	138,9	310	162,0	352	185,4	394	209,4
227	116,9	269	139,5	311	162,6	353	186,0	395	210,0
228	117,4	270	140,0	312	163,1	354	186,6	396	210,6
229	118,0	271	140,6	313	163,7	355	187,2	397	211,2
230	118,5	272	141,1	314	164,2	356	187,7	398	211,7
231	119,0	273	141,7	315	164,8	357	188,3	399	212,3
232	119,6	274	142,2	316	165,3	358	188,9	400	212,9
233	120,1	275	142,8	317	165,9	359	189,4	401	213,5
234	120,7	276	143,3	318	166,4	360	190,0	402	214,1
235	121,2	277	143,9	319	167,0	361	190,6	403	214,6
236	121,7	278	144,4	320	167,5	362	191,1	404	215,2
237	122,3	279	145,0	321	168,1	363	191,7	405	215,8
238	122,8	280	145,5	322	168,6	364	192,3	406	216,4
239	123,4	281	146,1	323	169,2	365	192,9	407	217,0
240	123,9	282	146,6	324	169,7	366	193,4	408	217,5
241	124,4	283	147,2	325	170,3	367	194,0	409	218,1
242	125,0	284	147,7	326	170,9	368	194,6	410	218,7
243	125,5	285	148,3	327	171,0	369	195,1	411	219,3
244	126,0	286	148,8	328	172,4	370	195,7	412	219,9
245	126,6	287	149,4	329	172,5	371	196,3	413	220,4
246	127,1	288	149,9	330	173,1	372	196,8	414	221,0
247	127,6	289	150,5	331	173,7	373	197,4	415	221,6
248	128,1	290	151,0	332	174,2	374	198,0	416	222,2
249	128,7	291	151,6	333	174,8	375	198,6	417	222,8
250	129,2	292	152,1	334	175,3	376	199,1	418	223,3
251	129,7	293	152,7	335	175,9	377	199,7	419	223,9
252	130,3	294	153,2	336	176,5	378	200,3	420	224,5
253	130,8	295	153,8	337	177,0	379	200,8	421	225,1
254	131,4	296	154,3	338	177,6	380	201,4	422	225,7
255	131,9	297	154,9	339	178,1	381	202,0		
256	132,4	298	155,4	340	178,7	382	202,5		

4. Tabelle zur Invertzuckerbestimmung nach Meissl.

Kupfer	Invert-zucker	Kupfer	Invert-zucker	Kupfer	Invert-zucker	Kupfer	Invert-zucker	Kupfer	Invert-zucker
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
90	46,9	131	68,7	172	90,8	213	113,6	254	136,9
91	47,4	132	69,2	173	91,4	214	114,2	255	137,5
92	47,9	133	69,7	174	91,9	215	114,7	256	138,1
93	48,4	134	70,3	175	92,4	216	115,3	257	138,6
94	48,9	135	70,8	176	93,0	217	115,8	258	139,2
95	49,5	136	71,3	177	93,5	218	116,4	259	139,8
96	50,0	137	71,9	178	94,1	219	117,0	260	140,4
97	50,5	138	72,4	179	94,6	220	117,5	261	140,9
98	51,1	139	72,9	180	95,2	221	118,1	262	141,5
99	51,6	140	73,5	181	95,7	222	118,7	263	142,1
100	52,1	141	74,0	182	96,2	223	119,2	264	142,7
101	52,7	142	74,5	183	96,8	224	119,8	265	143,2
102	53,2	143	75,1	184	97,3	225	120,4	266	143,8
103	53,7	144	75,6	185	97,8	226	120,9	267	144,4
104	54,3	145	76,1	186	98,4	227	121,5	268	144,9
105	54,8	146	76,7	187	99,0	228	122,1	269	145,5
106	55,3	147	77,2	188	99,5	229	122,6	270	146,1
107	55,9	148	77,8	189	100,1	230	123,2	271	146,7
108	56,4	149	78,3	190	100,6	231	123,6	272	147,2
109	56,9	150	78,9	191	101,2	232	124,3	273	147,8
110	57,5	151	79,4	192	101,7	233	124,9	274	148,4
111	58,0	152	80,0	193	102,3	234	125,5	275	149,0
112	58,5	153	80,5	194	102,9	235	126,0	276	149,5
113	59,1	154	81,0	195	103,4	236	126,6	277	150,1
114	59,6	155	81,6	196	104,0	237	127,2	278	150,7
115	60,1	156	82,1	197	104,6	238	127,3	279	151,3
116	60,7	157	82,7	198	105,1	239	128,8	280	151,9
117	61,2	158	83,2	199	105,7	240	128,9	281	152,5
118	61,7	159	83,8	200	106,3	241	129,5	282	153,1
119	62,3	160	84,3	201	106,8	242	130,0	283	153,7
120	62,8	161	84,8	202	107,4	243	130,6	284	154,3
121	63,3	162	85,4	203	107,9	244	131,2	285	154,9
122	63,9	163	85,9	204	108,5	245	131,8	286	155,5
123	64,4	164	86,5	205	109,1	246	132,3	287	156,1
124	64,9	165	87,0	206	109,6	247	132,9	288	156,7
125	65,5	166	87,6	207	110,2	248	133,5	289	157,2
126	66,0	167	88,1	208	110,8	249	134,1	290	157,8
127	66,5	168	88,6	209	111,3	250	134,6	291	158,4
128	67,1	169	89,2	210	111,9	251	135,2	292	159,0
129	67,6	170	89,7	211	112,5	252	135,8	293	159,6
130	68,1	171	90,3	212	113,0	253	136,3	294	160,2

Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker	Kupfer	Invertzucker
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
295	160,8	310	169,7	325	178,6	340	187,8	355	196,8
296	161,4	311	170,3	326	179,2	341	188,4	356	197,4
297	162,0	312	170,9	327	179,8	342	189,0	357	198,0
298	162,6	313	171,5	328	180,4	343	189,6	358	198,6
299	163,2	314	172,1	329	181,0	344	190,2	359	199,2
300	163,8	315	172,7	330	181,6	345	190,8	360	199,8
301	164,4	316	173,3	331	182,2	346	191,4	361	200,4
302	165,0	317	173,9	332	182,8	347	192,0	362	201,1
303	165,6	318	174,5	333	183,5	348	192,6	363	201,7
304	166,2	319	175,1	334	184,1	349	193,2	364	202,3
305	166,8	320	175,6	335	184,7	350	193,8	365	203,0
306	167,3	321	176,2	336	185,4	351	194,4	366	203,6
307	167,9	322	176,8	337	186,0	352	195,0	367	204,2
308	168,5	323	177,4	338	186,6	353	195,6	368	204,8
309	169,1	324	178,0	339	187,2	354	196,2	369	205,5

5. Tabelle zur Maltosebestimmung nach E. Wein.

Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
30	25,3	49	41,8	68	58,3	87	75,0	106	91,9
31	26,1	50	42,6	69	59,2	88	75,9	107	92,8
32	27,0	51	43,5	70	60,1	89	76,8	108	93,7
33	27,9	52	44,4	71	61,1	90	77,7	109	94,6
34	28,7	53	45,2	72	61,8	91	78,6	110	95,5
35	29,6	54	46,1	73	62,7	92	79,5	111	96,4
36	30,5	55	47,0	74	63,6	93	80,3	112	97,3
37	31,3	56	47,8	75	64,5	94	81,2	113	98,1
38	32,2	57	48,7	76	65,4	95	82,1	114	99,0
39	33,1	58	49,6	77	66,2	96	83,0	115	99,9
40	33,9	59	50,4	78	67,1	97	83,9	116	100,8
41	34,8	60	51,3	79	68,0	98	84,8	117	101,7
42	35,7	61	52,2	80	68,9	99	85,7	118	102,6
43	36,5	62	53,1	81	69,7	100	86,6	119	103,5
44	37,4	63	53,9	82	70,6	101	87,5	120	104,4
45	38,3	64	54,8	83	71,5	102	88,4	121	105,3
46	39,1	65	55,7	84	72,4	103	89,2	122	106,2
47	40,0	66	56,6	85	73,2	104	90,1	123	107,1
48	40,9	67	57,4	86	74,1	105	91,0	124	108,0

Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg
125	108,9	151	132,3	177	155,6	203	178,7	229	202,0
126	109,8	152	133,2	178	156,5	204	179,6	230	202,9
127	110,7	153	134,1	179	157,4	205	180,5	231	203,8
128	111,6	154	135,0	180	158,3	206	181,4	232	204,7
129	112,5	155	135,9	181	159,2	207	182,3	233	205,6
130	113,4	156	136,8	182	160,1	208	183,2	234	206,5
131	114,3	157	137,7	183	160,9	209	184,1	235	207,4
132	115,2	158	138,6	184	161,8	210	185,0	236	208,3
133	116,1	159	139,5	185	162,7	211	185,9	237	209,1
134	117,0	160	140,4	186	163,6	212	186,8	238	210,0
135	117,9	161	141,3	187	164,5	213	187,7	239	210,9
136	118,8	162	142,2	188	165,4	214	188,6	240	211,8
137	119,7	163	143,1	189	166,3	215	189,5	241	212,7
138	120,6	164	144,0	190	167,2	216	190,4	242	213,6
139	121,5	165	144,9	191	168,1	217	191,2	243	214,5
140	122,4	166	145,8	192	169,0	218	192,1	244	215,4
141	123,3	167	146,7	193	169,8	219	193,0	245	216,3
142	124,2	168	147,6	194	170,7	220	193,9	246	217,2
143	125,1	169	148,5	195	171,6	221	194,8	247	218,1
144	126,0	170	149,4	196	172,5	222	195,7	248	219,0
145	126,9	171	150,3	197	173,4	223	196,6	249	219,9
146	127,8	172	151,2	198	174,3	224	197,5	250	220,8
147	128,7	173	152,0	199	175,2	225	198,4	251	221,7
148	129,6	174	152,9	200	176,1	226	199,3		
149	130,5	175	153,8	201	177,0	227	200,2		
150	131,4	176	154,7	202	177,9	228	201,1		

6. Alkoholtabelle nach K. Windisch.

Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
1,0000	0,00	0.00	0,9993	0,37	0,47	0,9986	0,74	0,93
0,9999	0,05	0,07	0,9992	0,42	0,53	0,9985	0,80	1,00
0,9998	0,11	0,13	0,9991	0,47	0,60	0,9984	0,85	1,07
0,9997	0,16	0,20	0,9990	0,53	0,67	0,9983	0,90	1,14
0,9996	0,21	0,27	0,9989	0,58	0,73	0,9982	0,96	1,20
0,9995	0,26	0,33	0,9988	0,64	0,80	0,9981	1,01	1,27
0,9994	0,32	0,40	0,9987	0,69	0,87	0,9980	1,06	1,34

Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9979	1,12	1,41	0,9938	3,40	4,29	0,9897	5,89	7,42
0,9978	1,17	1,48	0,9937	3,46	4,36	0,9896	5,95	7,50
0,9977	1,22	1,54	0,9936	3,52	4,43	0,9895	6,02	7,58
0,9976	1,28	1,61	0,9935	3,58	4,51	0,9894	6,08	7,66
0,9975	1,33	1,68	0,9934	3,64	4,58	0,9893	6,14	7,74
0,9974	1,39	1,75	0,9933	3,69	4,65	0,9892	6,21	7,82
0,9973	1,44	1,82	0,9932	3,75	4,73	0,9891	6,27	7,90
0,9972	1,50	1,88	0,9931	3,81	4,80	0,9890	6,34	7,99
0,9971	1,55	1,95	0,9930	3,87	4,88	0,9889	6,40	8,07
0,9970	1,60	2,02	0,9929	3,93	4,95	0,9888	6,47	8,15
0,9969	1,66	2,09	0,9928	3,99	5,03	0,9887	6,53	8,23
0,9968	1,71	2,16	0,9927	4,05	5,10	0,9886	6,59	8,31
0,9967	1,77	2,23	0,9926	4,11	5,18	0,9885	6,66	8,40
0,9966	1,82	2,30	0,9925	4,17	5,25	0,9884	6,73	8,48
0,9965	1,88	2,37	0,9924	4,23	5,33	0,9883	6,79	8,56
0,9964	1,93	2,44	0,9923	4,29	5,40	0,9882	6,86	8,64
0,9963	1,99	2,51	0,9922	4,35	5,48	0,9881	6,93	8,73
0,9962	2,04	2,58	0,9921	4,41	5,55	0,9880	6,99	8,81
0,9961	2,10	2,65	0,9920	4,47	5,63	0,9879	7,06	8,89
0,9960	2,16	2,72	0,9919	4,53	5,70	0,9878	7,12	8,98
0,9959	2,21	2,79	0,9918	4,59	5,78	9,9877	7,19	9,06
0,9958	2,27	2,86	0,9917	4,65	5,86	0,9876	7,26	9,15
0,9957	2,32	2,93	0,9916	4,71	5,93	0,9875	7,33	9,23
0,9956	2,38	3,00	0,9915	4,77	6,01	0,9874	7,39	9,32
0,9955	2,43	3,07	0,9914	4,83	6,09	0,9873	7,46	9,40
0,9954	2,49	3,14	0,9913	4,89	6,16	0,9872	7,53	9,48
0,9953	2,55	3,21	0,9912	4,95	6,24	0,9871	7,60	9,57
0,9952	2,60	3,28	0,9911	5,01	6,32	0,9870	7,66	9,66
0,9951	2,66	3,35	0,9910	5,08	6,40	0,9869	7,73	9,74
0,9950	2,72	3,42	0,9909	5,14	6,47	0,9868	7,80	9,83
0,9949	2,77	3,49	0,9908	5,20	6,55	0,9867	7,87	9,91
0,9948	2,82	3,56	0,9907	5,26	6,63	0,9866	7,94	10,00
0,9947	2,88	3,64	0,9906	5,32	6,71	0,9865	8,00	10,09
0,9946	2,94	3,71	0,9905	5,38	6,79	0,9864	8,07	10,17
0,9945	3,00	3,78	0,9904	5,45	6,86	0,9863	8,14	10,26
0,9944	3,06	3,85	0,9903	5,51	6,94	0,9862	8,21	10,35
0,9943	3,12	3,93	0,9902	5,57	7,02	0,9861	8,28	10,43
0,9942	3,17	4,00	0,9901	5,64	7,10	0,9860	8,35	10,52
0,9941	3,23	4,07	0,9900	5,70	7,18	9,9859	8,42	10,61
0,9940	3,29	4,14	0,9899	5,76	7,26	0,9858	8,49	10,70
0,9939	3,35	4,22	0,9898	5,83	7,34	0,9857	8,56	10,79

Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9856	8,63	10,88	0,9815	11,65	14,68	0,9774	14,87	18,74
0,9855	8,70	10,96	0,9814	11,72	14,77	0,9773	14,95	18,84
0,9854	8,77	11,05	0,9813	11,80	14,87	0,9772	15,03	18,94
0,9853	8,84	11,14	0,9812	11,88	14,97	0,9771	15,11	19,04
0,9852	8,91	11,23	0,9811	11,96	15,07	0,9770	15,19	19,14
0,9851	8,98	11,32	0,9810	12,03	15,16	0,9769	15,27	19,24
0,9850	9,06	11,41	0,9809	12,11	15,26	0,9768	15,35	19,34
0,9849	9,13	11,50	0,9808	12,19	15,36	0,9767	15,43	19,44
0,9848	9,20	11,59	0,9807	12.27	15,46	0,9766	15,51	19,55
0,9847	9,27	11,68	0,9806	12,34	15,55	0,9765	15,59	19,65
0,9846	9,34	11,70	0,9805	12,42	15,65	0,9764	15,67	19,75
0,9845	9,42	11,86	0,9804	12,50	15,75	0,9763	15,75	19,85
0,9844	9,49	11,95	0,9803	12,58	15,85	0,9762	15,83	19,95
0,9843	9,56	12,05	0,9802	12,65	15,95	0,9761	15,91	20,05
0,9842	9,63	12,14	0,9801	12,73	16,04	0,9760	15,99	20,15
0,9841	9,70	12,23	0,9800	12,81	16,14	0,9759	16,07	20,25
0,9840	9,78	12,32	0,9799	12,89	16,24	0,9758	16,15	20,35
0,9839	9,85	12,41	0,9798	12,97	16,34	0,9757	16,23	20,15
0,9838	9,92	12,50	0,9797	13,05	16,44	0,9756	16,31	20,55
0,9837	9,99	12,59	0,9796	13,13	16,54	0,9755	16,39	20,65
0,9836	10,07	12,69	0,9795	13,20	16,64	0.9754	16,47	20,75
0,9835	10,14	12,78	0,9794	13.28	16,74	0,9753	16,55	20,86
0,9834	10,22	12,88	0,9793	13,36	16,84	0,9752	16,63	20,96
0,9833	10,29	12,97	0,9792	13,44	16,94	0,9751	16,71	21,06
0,9832	10,36	13,06	0,9791	13,52	17,04	0,9750	16,79	21,16
0,9831	10,44	13,16	0,9790	13,60	17,14	0,9749	16,87	21,26
0,9830	10,52	13,25	0,9789	13,68	17,24	0,9748	16,95	21,36
0,9829	10,59	13,34	0,9788	13,76	17,34	0,9747	17,03	21,46
0,9828	10,66	13,44	0,9787	13,84	17,44	0,9746	17,11	21,56
0,9827	10,74	13,53	0,9786	13,92	17,54	0,9745	17,19	21,66
0,9826	10,81	13,63	0,9785	14,00	17,64	0,9744	17,27	21,76
0,9825	10,89	13,72	0,9784	14,08	17,74	0.9743	17,35	21,86
0,9824	10,96	13,82	0,9783	14,15	17,84	0,9742	17,42	21,96
0,9823	11,04	13,91	0,9782	14,23	17,94	0,9741	17,50	22,06
0,9822	11,12	14,01	0,9781	14,31	18,04	0,9740	17,58	22,16
0,9821	11,19	14,10	0,9780	14,39	18,14	0,9739	17,66	22,26
0,9820	11,27	14,20	0,9779	14,47	18,24	0,9738	17,74	22,35
0,9819	11,34	14,29	0,9778	14,55	18,34	0,9737	17,82	22,45
0,9818	11,42	14,39	0,9777	14,63	18,44	0,9736	17,90	22,55
0,9817	11,49	14,48	0,9776	14,71	18,54	0,9735	17,98	22,65
0,9816	11,57	14,58	0,9775	14,79	18,64	0,9734	18,05	22,75

Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol	Spezif. Gewicht des Destillates	Gramm Alkohol in 100 ccm	Volumprozente Alkohol
0,9733	18,13	22,85	0,9694	21,10	26,59	0,9655	23,86	30,06
0,9732	18,21	22,95	0,9693	21,18	26,69	0,9654	23,93	30,15
0,9731	18,29	23,05	0,9692	21,25	26,78	0,9653	23,99	30,23
0,9730	18,37	23,14	0,9691	21,32	26,87	0,9652	24,06	30,32
0,9729	18,45	23,24	0,9690	21,40	26,96	0,9651	24,13	30,40
0,9728	18,52	23,34	0,9689	21,47	27,05	0,9650	24,19	30,49
0,9727	18,60	23,44	0,9688	21,54	27,14	0,9649	24,26	30,57
0,9726	18,68	23,54	0,9687	21,61	27,24	0,9648	24,33	30,66
0,9725	18,76	23,63	0,9686	21,69	27,33	0,9647	24,39	30,74
0,9724	18,84	23,73	0,9685	21,76	27,42	0,9646	24,46	30,82
0,9723	18,91	23,83	0,9684	21,83	27,51	0,9645	24,53	30,91
0,9722	18,99	23,93	0,9683	21,90	27,60	0,9644	24,59	30,99
0,9721	19,07	24,02	0,9682	21,98	27,69	0,9643	24,66	31,07
0,9720	19,14	24,12	0,9681	22,05	27,78	0,9642	24,73	31,16
0,9719	19,22	24,22	0,9680	22,12	27,87	0,9641	24,79	31,24
0,9718	19,30	24,32	0,9679	22,19	27,96	0,9640	24,85	31,32
0,9717	19,37	24,41	0,9678	22,26	28,05	0,9639	24,92	31,41
0,9716	19,45	24,51	0,9677	22,33	28,14	0,9638	24,99	31,49
0,9715	19,53	24,60	0,9676	22,40	28,23	0,9637	25,05	31,57
0,9714	19,60	24,70	0,9675	22,47	28,32	0,9636	25,12	31,65
0,9713	19,68	24,80	0,9674	22,54	28,41	0,9635	25,18	31,73
0,9712	19,76	24,89	0,9673	22,61	28,50	0,9634	25,25	31,83
0,9711	19,83	24,99	0,9672	22,68	28,59	0,9633	25,31	31,89
0,9710	19,91	25,08	0,9671	22,75	28,67	0,9632	25,37	31,98
0,9709	19,98	25,18	0,9670	22,82	28,76	0,9631	25,44	32,06
0,9708	20,06	25,27	0,9669	22,89	28,85	0,9630	25,50	32,14
0,9707	20,13	25,37	0,9668	22,96	28,94	0,9629	25,56	32,22
0,9706	20,21	25,47	0,9667	23,03	29,03	0,9628	25,63	32,30
0,9705	20,28	25,56	0,9666	23,10	29,11	0,9627	25,69	32,38
0,9704	20,36	25,66	0,9665	23,17	29,20	0,9626	25,76	32,46
0,9703	20,43	25,75	0,9664	23,24	29,29	0,9625	25,82	32,54
0,9702	20,51	25,84	0,9663	23,31	29,38	0,9624	25,88	32,62
0,9701	20,58	25,94	0,9662	23,38	29,46	0,9623	25,95	32,70
0,9700	20,66	26,03	0,9661	23,45	29,55	0,9622	26,01	32,78
0,9699	20,73	26,13	0,9660	23,52	29,64	0,9621	26,07	32,85
0,9698	20,81	26,22	0,9659	23,59	29,72	0,9620	26,13	32,93
0,9697	20,88	26,31	0,9658	23,65	29,81	0,9619	26,20	33,01
0,9696	20,96	26,41	0,9657	23,72	29,89			
0,9695	21,03	26,50	0,9656	23,79	29,98			

7a. Extrakttabelle für Bier nach Balling.

(Bezogen auf 100 g Flüssigkeit.)

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit
1,0000	0,000	1,0038	0,950	1,0076	1,900	1,0114	2,850
1,0001	0,025	1,0039	0,975	1,0077	1,925	1,0115	2,875
1,0002	0,050	1,0040	1,000	1,0078	1,950	1,0116	2,900
1,0003	0,075	1,0041	1,025	1,0079	1,975	1,0117	2,925
1,0004	0,100	1,0042	1,050	1,0080	2,000	1,0118	2,950
1,0005	0,125	1,0043	1,075	1,0081	2,025	1,0119	2,975
1,0006	0,150	1,0044	1,100	1,0082	2,050	1,0120	3,000
1,0007	0,175	1,0045	1,125	1,0083	2,075	1,0121	3,025
1,0008	0,200	1,0046	1,150	1,0084	2,100	1,0122	3,050
1,0009	0,225	1,0047	1,175	1,0085	2,125	1,0123	3,075
1,0010	0,250	1,0048	1,200	1,0086	2,150	1,0124	3,100
1,0011	0,275	1,0049	1,225	1,0087	2,175	1,0125	3,125
1,0012	0,300	1,0050	1,250	1,0088	2,200	1,0126	3,150
1,0013	0,325	1,0051	1,275	1,0089	2,225	1,0127	3,175
1,0014	0,350	1,0052	1,300	1,0090	2,250	1,0128	3,200
1,0015	0,375	1,0053	1,325	1,0091	2,275	1,0129	3,225
1,0016	0,400	1,0054	1,350	1,0092	2,300	1,0130	3,250
1,0017	0,425	1,0055	1,375	1,0093	2,325	1,0131	3,275
1,0018	0,450	1,0056	1,400	1,0094	2,350	1,0132	3,300
1,0019	0,475	1,0057	1,425	1,0095	2,375	1,0133	3,325
1,0020	0,500	1,0058	1,450	1,0096	2,400	1,0134	3,350
1,0021	0,525	1,0059	1,475	1,0097	2,425	1,0135	3,375
1,0022	0,550	1,0060	1,500	1,0098	2,450	1,0136	3,400
1,0023	0,575	1,0061	1,525	1,0099	2,475	1,0137	3,425
1,0024	0,600	1,0062	1,550	1,0100	2,500	1,0138	3,450
1,0025	0,625	1,0063	1,575	1,0101	2,525	1,0139	3,475
1,0026	0,650	1,0064	1,600	1,0102	2,550	1,0140	3,500
1,0027	0,675	1,0065	1,625	1,0103	2,575	1,0141	3,525
1,0028	0,700	1,0066	1,650	1,0104	2,600	1,0142	3,550
1,0029	0,725	1,0067	1,675	1,0105	2,625	1,0143	3,575
1,0030	0,750	1,0068	1,700	1,0106	2,650	1,0144	3,600
1,0031	0,775	1,0069	1,725	1,0107	2,675	1,0145	3,625
1,0032	0,800	1,0070	1,750	1,0108	2,700	1,0146	3,650
1,0033	0,825	1,0071	1,775	1,0109	2,725	1,0147	3,675
1,0034	0,850	1,0072	1,800	1,0110	2,750	1,0148	3,700
1,0035	0,875	1,0073	1,825	1,0111	2,775	1,0149	3,725
1,0036	0,900	1,0074	1,850	1,0112	2,800	1,0150	3,750
1,0037	0,925	1,0075	1,875	1,0113	2,825	1,0151	3,775

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit
1,0152	3,800	1,0193	4,825	1,0234	5,850	1,0275	6,853
1,0153	3,825	1,0194	4,850	1,0235	5,875	1,0276	6,877
1,0154	3,850	1,0195	4,875	1,0236	5,900	1,0277	6,901
1,0155	3,875	1,0196	4,900	1,0237	5,925	1,0278	6,925
1,0156	3,900	1,0197	4,925	1,0238	5,950	1,0279	6,950
1,0157	3,925	1,0198	4,950	1,0239	5,975	1,0280	6,975
1,0158	3,950	1,0199	4,975	1,0240	6,000	1,0281	7,000
1,0159	3,975	1,0200	5,000	1,0241	6,024	1,0282	7,024
1,0160	4,000	1,0201	5,025	1,0242	6,048	1,0283	7,048
1,0161	4,025	1,0202	5,050	1,0243	6,073	1,0284	7,073
1,0162	4,050	1,0203	5,075	1,0244	6,097	1,0285	7,097
1,0163	4,075	1,0204	5,100	1,0245	6,122	1,0286	7,122
1,0164	4,100	1,0205	5,125	1,0246	6,146	1,0287	7,146
1,0165	4,125	1,0206	5,150	1,0247	6,170	1,0288	7,170
1,0166	4,150	1,0207	5,175	1,0248	6,195	1,0289	7,195
1,0167	4,175	1,0208	5,200	1,0249	6,219	1,0290	7,219
1,0168	4,200	1,0209	5,225	1,0250	6,244	1,0291	7,244
1,0169	4,225	1,0210	5,250	1,0251	6,268	1,0292	7,268
1,0170	4,250	1,0211	5,275	1,0252	6,292	1,0293	7,292
1,0171	4,275	1,0212	5,300	1,0253	6,316	1,0294	7,316
1,0172	4,300	1,0213	5,325	1,0254	6,341	1,0295	7,341
1,0173	4,325	1,0214	5,350	1,0255	6,365	1,0296	7,365
1,0174	4,350	1,0215	5,375	1,0256	6,389	1,0297	7,389
1,0175	4,375	1,0216	5,400	1,0257	6,413	1,0298	7,413
1,0176	4,400	1,0217	5,425	1,0258	6,438	1,0299	7,438
1,0177	4,425	1,0218	5,450	1,0259	6,463	1,0300	7,463
1,0178	4,450	1,0219	5,475	1,0260	6,488	1,0301	7,488
1,0179	4,475	1,0220	5,500	1,0261	6,512	1,0302	7,512
1,0180	4,500	1,0221	5,525	1,0262	6,536	1,0303	7,536
1,0181	4,525	1,0222	5,550	1,0263	6,560	1,0304	7,560
1,0182	4,550	1,0223	5,575	1,0264	6,584	1,0305	7,584
1,0183	4,575	1,0224	5,600	1,0265	6,609	1,0306	7,609
1,0184	4,600	1,0225	5,625	1,0266	6,633	1,0307	7,633
1,0185	4,625	1,0226	5,650	1,0267	6,657	1,0308	7,657
1,0186	4,650	1,0227	5,675	1,0268	6,681	1,0309	7,681
1,0187	4,675	1,0228	5,700	1,0269	6,706	1,0310	7,706
1,0188	4,700	1,0229	5,725	1,0270	6,731	1,0311	7,731
1,0189	4,725	1,0230	5,750	1,0271	6,756	1,0312	7,756
1,0190	4,750	1,0231	5,775	1,0272	6,780	1,0313	7,780
1,0191	4,775	1,0232	5,800	1,0273	6,804	1,0314	7,804
1,0192	4,800	1,0233	5,825	1,0274	6,828	1,0315	7,828

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 g Flüssigkeit
1,0316	7,853	1,0339	8,413	1,0362	8,975	1,0385	9,536
1,0317	7,877	1,0340	8,438	1,0363	9,000	1,0386	9,560
1,0318	7,901	1,0341	8,463	1,0364	9,024	1,0387	9,584
1,0319	7,925	1,0342	8,488	1,0365	9,048	1,0388	9,609
1,0320	7,950	1,0343	8,512	1,0366	9,073	1,0389	9,633
1,0321	7,975	1,0344	8,536	1,0367	9,097	1,0390	9,657
1,0322	8,000	1,0345	8,560	1,0368	9,122	1,0391	9,681
1,0323	8,024	1,0346	8,584	1,0369	9,146	1,0392	9,706
1,0324	8,048	1,0347	8,609	1,0370	9,170	1,0393	9,731
1,0325	8,073	1,0348	8,633	1,0371	9,195	1,0394	9,756
1,0326	8,097	1,0349	8,657	1,0372	9,219	1,0395	9,780
1,0327	8,122	1,0350	8,681	1,0373	9,244	1,0396	9,804
1,0328	8,146	1,0351	8,706	1,0374	9,268	1,0397	9,828
1,0329	8,170	1,0352	8,731	1,0375	9,292	1,0398	9,853
1,0330	8,195	1,0353	8,756	1,0376	9,316	1,0399	9,877
1,0331	8,219	1,0354	8,786	1,0377	9,341	1,0400	9,901
1,0332	8,244	1,0355	8,804	1,0378	9,365	1,0401	9,925
1,0333	8,268	1,0356	8,828	1,0379	9,389	1,0402	9,950
1,0334	8,292	1,0357	8,853	1,0380	9,413	1,0403	9,975
1,0335	8,316	1,0358	8,877	1,0381	9,438	1,0404	10,000
1,0336	8,341	1,0359	8,901	1,0382	9,463		
1,0337	8,365	1,0360	8,925	1,0383	9,488		
1,0338	8,389	1,0361	8,950	1,0384	9,512		

7b. Extrakttabelle für Bier nach Balling.

(Bezogen auf 100 ccm Flüssigkeit.)

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0000	0,0000	1,0007	0,1751	1,0014	0,3505	1,0021	0,5261
1,0001	0,0250	1,0008	0,2002	1,0015	0,3756	1,0022	0,5512
1,0002	0,0500	1,0009	0,2252	1,0016	0,4006	1,0023	0,5763
1,0003	0,0750	1,0010	0,2502	1,0017	0,4257	1,0024	0,6014
1,0004	0,1000	1,0011	0,2753	1,0018	0,4508	1,0025	0,6266
1,0005	0,1251	1,0012	0,3001	1,0019	0,4759	1,0026	0,6517
1,0006	0,1501	1,0013	0,3254	1,0020	0,5010	1,0027	0,6768

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0028	0,7010	1,0069	1,7369	1,0110	2,7803	1,0151	3,8320
1,0029	0,7271	1,0070	1,7623	1,0111	2,8058	1,0152	3,8578
1,0030	0,7523	1,0071	1,7876	1,0112	2,8314	1,0153	3,8835
1,0031	0,7774	1,0072	1,8130	1,0113	2,8569	1,0154	3,9093
1,0032	0,8026	1,0073	1,8383	1,0114	2,8825	1,0155	3,9351
1,0033	0,8277	1,0074	1,8637	1,0115	2,9081	1,0156	3,9608
1,0034	0,8529	1,0075	1,8891	1,0116	2,9336	1,0157	3,9866
1,0035	0,8781	1,0076	1,9144	1,0117	2,9592	1,0158	4,0124
1,0036	0,9032	1,0077	1,9398	1,0118	2,9848	1,0159	4,0372
1,0037	0,9284	1,0078	1,9652	1,0119	3,0104	1,0160	4,0640
1,0038	0,9536	1,0079	1,9906	1,0120	3,0360	1,0161	4,0898
1,0039	0,9788	1,0080	2,0160	1,0121	3,0616	1,0162	4,1156
1,0040	1,0040	1,0081	2,0414	1,0122	3,0872	1,0163	4,1414
1,0041	1,0292	1,0082	2,0668	1,0123	3,1128	1,0164	4,1672
1,0042	1,0544	1,0083	2,0922	1,0124	3,1384	1,0165	4,1931
1,0043	1,0796	1,0084	2,1176	1,0125	3,1641	1,0166	4,2189
1,0044	1,1048	1,0085	2,1431	1,0126	3,1847	1,0167	4,2447
1,0045	1,1310	1,0086	2,1685	1,0127	3,2153	1,0168	4,2706
1,0046	1,1553	1,0087	2,1939	1,0128	3,2410	1,0169	4,2964
1,0047	1,1805	1,0088	2,2194	1,0129	3,2666	1,0170	4,3223
1,0048	1,2058	1,0089	2,2448	1,0130	3,2923	1,0171	4,3481
1,0049	1,2310	1,0090	2,2703	1,0131	3,3179	1,0172	4,3740
1,0050	1,2563	1,0091	2,2957	1,0132	3,3436	1,0173	4,3998
1,0051	1,2815	1,0092	2,3212	1,0133	3,3692	1,0174	4,4257
1,0052	1,3068	1,0093	2,3466	1,0134	3,3949	1,0175	4,4516
1,0053	1,3320	1,0094	2,3721	1,0135	3,4206	1,0176	4,4774
1,0054	1,3573	1,0095	2,3976	1,0136	3,4462	1,0177	4,5033
1,0055	1,3836	1,0096	2,4230	1,0137	3,4719	1,0178	4,5292
1,0056	1,4078	1,0097	2,4485	1,0138	3,4967	1,0179	4,5551
1,0057	1,4331	1,0098	2,4740	1,0139	3,5233	1,0180	4,5812
1,0058	1,4584	1,0099	2,4995	1,0140	3,5490	1,0181	4,6069
1,0059	1,4837	1,0100	2,5250	1,0141	3,5747	1,0182	4,6328
1,0060	1,5090	1,0101	2,5505	1,0142	3,6004	1,0183	4,6587
1,0061	1,5343	1,0102	2,5760	1,0143	3,6261	1,0184	4,6846
1,0062	1,5596	1,0103	2,6015	1,0144	3,6518	1,0185	4,7106
1,0063	1,5849	1,0104	2,6270	1,0145	3,6776	1,0186	4,7365
1,0064	1,6102	1,0105	2,6526	1,0146	3,7033	1,0187	4,7624
1,0065	1,6356	1,0106	2,6781	1,0147	3,7290	1,0188	4,7884
1,0066	1,6609	1,0107	2,7036	1,0148	3,7548	1,0189	4,8143
1,0067	1,6862	1,0108	2,7292	1,0149	3,7805	1,0190	4,8403
1,0068	1,7116	1,0109	2,7547	1,0150	3,8063	1,0191	4,8662

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0192	4,8922	1,0233	5,9607	1,0274	7,0151	1,0315	8,0746
1,0193	4,9181	1,0234	5,9870	1,0275	7,0415	1,0316	8,1012
1,0194	4,9441	1,0235	6,0131	1,0276	7,0668	1,0317	8,1267
1,0195	4,9701	1,0236	6,0392	1,0277	7,0922	1,0318	8,1523
1,0196	4,9960	1,0237	6,0654	1,0278	7,1175	1,0319	8,1778
1,0197	5,0220	1,0238	6,0916	1,0279	7,1439	1,0320	8,2044
1,0198	5,0480	1,0239	6,1178	1,0280	7,1703	1,0321	8,2310
1,0199	5,0740	1,0240	6,1440	1,0281	7,1967	1,0322	8,2576
1,0200	5,1000	1,0241	6,1692	1,0282	7,2221	1,0323	8,2932
1,0201	5,1260	1,0242	6,1944	1,0283	7,2475	1,0324	8,3088
1,0202	5,1520	1,0243	6,2206	1,0284	7,2739	1,0325	8,3354
1,0203	5,1780	1,0244	6,2457	1,0285	7,2993	1,0326	8,3610
1,0204	5,2040	1,0245	6,2720	1,0286	7,3257	1,0327	8,3876
1,0205	5,2301	1,0246	6,2972	1,0287	7,3511	1,0328	8,4132
1,0206	5,2561	1,0247	6,3224	1,0288	7,3765	1,0329	8,4388
1,0207	5,2821	1,0248	6,3486	1,0289	7,4029	1,0330	8,4645
1,0208	5,3082	1,0249	6,3739	1,0290	7,4284	1,0331	8,4910
1,0209	5,3342	1,0250	6,4001	1,0291	7,4548	1,0332	8,5177
1,0210	5,3603	1,0251	6,4253	1,0292	7,4802	1,0333	8,5433
1,0211	5,3863	1,0252	6,4506	1,0293	7,5057	1,0334	8,5690
1,0212	5,4124	1,0253	6,4758	1,0294	7,5211	1,0335	8,5946
1,0213	5,4384	1,0254	6,5021	1,0295	7,5576	1,0336	8,6213
1,0214	5,4645	1,0255	6,5263	1,0296	7,5830	1,0337	8,6469
1,0215	5,4906	1,0256	6,5525	1,0297	7,6085	1,0338	8,6725
1,0216	5,5166	1,0257	6,5778	1,0298	7,6339	1,0339	8,6982
1,0217	5,5427	1,0258	6,6041	1,0299	7,6601	1,0340	8,7249
1,0218	5,5688	1,0259	6,6304	1,0300	7,6869	1,0341	8,7516
1,0219	5,5949	1,0260	6,6567	1,0301	7,7134	1,0342	8,7783
1,0220	5,6210	1,0261	6,6820	1,0302	7,7389	1,0343	8,8040
1,0221	5,6471	1,0262	6,7072	1,0303	7,7643	1,0344	8,8291
1,0222	5,6732	1,0263	6,7325	1,0304	7,7898	1,0345	8,8553
1,0223	5,6993	1,0264	6,7578	1,0305	7,8144	1,0346	8,8910
10,224	5,7254	1,0265	6,7841	1,0306	7,8417	1,0347	8,9077
1,0225	5,7516	1,0266	6,8094	1,0307	7,8673	1,0348	8,9334
1,0226	5,7771	1,0267	6,8347	1,0308	7,8928	1,0349	8,9591
1,0227	5,8083	1,0268	6,8601	1,0309	7,9183	1,0350	8,9848
1,0228	5,8300	1,0269	6,8864	1,0310	7,9449	1,0351	9,0126
1,0229	5,8561	1,0270	6,9127	1,0311	7,9714	1,0352	9,0363
1,0230	5,8823	1,0271	6,9391	1,0312	7,9980	1,0353	9,0651
1,0231	5,9084	1,0272	6,9644	1,0313	8,0235	1,0354	9,0908
1,0232	5,9346	1,0273	6,9897	1,0314	8,0490	1,0355	9,1165

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0356	9,1423	1,0369	9,4835	1,0382	9,8245	1,0395	10,1663
1,0357	9,1691	1,0370	9,5093	1,0383	9,8514	1,0396	10,1922
1,0358	9,1948	1,0371	9,5361	1,0384	9,8773	1,0397	10,2182
1,0359	9,2205	1,0372	9,5619	1,0385	9,9031	1,0398	10,2451
1,0360	9,2463	1,0373	9,5888	1,0386	9,9290	1,0399	10,2711
1,0361	9,2751	1,0374	9,6146	1,0387	9,9549	1,0400	10,2970
1,0362	9,2999	1,0375	9,6405	1,0388	9,9818	1,0401	10,3230
1,0363	9,3267	1,0376	9,6663	1,0389	10,0077	1,0402	10,3590
1,0364	9,3525	1,0377	9,6932	1,0390	10,0356	1,0403	10,3770
1,0365	9,3783	1,0378	9,7200	1,0391	10,0595	1,0404	10,4040
1,0366	9,4051	1,0379	9,7448	1,0392	10,0856		
1,0367	9,4309	1,0380	9,7707	1,0393	10,1124		
1,0368	9,4577	1,0381	9,7976	1,0394	10,1409		

8. Extrakttabelle für Wein.

(Nach den Angaben der Kaiserlichen Normal-Aichungs-Kommission berechnet im Kaiserlichen Gesundheitsamt. Vergl. Windisch: Die chemische Untersuchung des Weines.)

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0000	0,00	1,0015	0,39	1,0030	0,77	1,0045	1,16
1,0001	0,03	1,0016	0,41	1,0031	0,80	1,0046	1,18
1,0002	0,05	1,0017	0,44	1,0032	0,82	1,0047	1,21
1,0003	0,08	1,0018	0,46	1,0033	0,85	1,0048	1,24
1,0004	0,10	1,0019	0,49	1,0034	0,87	1,0049	1,26
1,0005	0,13	1,0020	0,52	1,0035	0,90	1,0050	1,29
1,0006	0,15	1,0021	0,54	1,0036	0,93	1,0051	1,32
1,0007	0,18	1,0022	0,57	1,0037	0,95	1,0052	1,34
1,0008	0,20	1,0023	0,59	1,0038	0,98	1,0053	1,37
1,0009	0,23	1,0024	0,62	1,0039	1,00	1,0054	1,39
1,0010	0,26	1,0025	0,64	1,0040	1,03	1,0055	1,42
1,0011	0,28	1,0026	0,67	1,0041	1,06	1,0056	1,45
1,0012	0,31	1,0027	0,69	1,0042	1,08	1,0057	1,47
1,0013	0,34	1,0028	0,72	1,0043	1,11	1,0058	1,50
1,0014	0,36	1,0029	0,75	1,0044	1,13	1,0059	1,52

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0060	1,55	1,0101	2,61	1,0142	3,67	1,0183	4,73
1,0061	1,57	1,0102	2,63	1,0143	3,69	1,0184	4,75
1,0062	1,60	1,0103	2,66	1,0144	3,72	1,0185	4,78
1,0063	1,63	1,0104	2,69	1,0145	3,75	1,0186	4,81
1,0064	1,65	1,0105	2,71	1,0146	3,77	1,0187	4,83
1,0065	1,68	1,0106	2,74	1,0147	3,80	1,0188	4,86
1,0066	1,70	1,0107	2,76	1,0148	3,82	1,0189	4,88
1,0067	1,73	1,0108	2,79	1,0149	3,85	1,0190	4,91
1,0068	1,76	1,0109	2,82	1,0150	3,87	1,0191	4,94
1,0069	1,78	1,0110	2,84	1,0151	3,90	1,0192	4,96
1,0070	1,81	1,0111	2,87	1,0152	3,93	1,0193	4,99
1,0071	1,83	1,0112	2,89	1,0153	3,95	1,0194	5,01
1,0072	1,86	1,0113	2,92	1,0154	3,98	1,0195	5,04
1,0073	1,88	1,0114	2,94	1,0155	4,00	1,0196	5,06
1,0074	1,91	1,0115	2,97	1,0156	4,03	1,0197	5,09
1,0075	1,94	1,0116	3,00	1,0157	4,06	1,0198	5,11
1,0076	1,96	1,0117	3,02	1,0158	4,08	1,0199	5,14
1,0077	1,99	1,0118	3,05	1,0159	4,11	1,0200	5,17
1,0078	2,01	1,0119	3,07	1,0160	4,13	1,0201	5,19
1,0079	2,04	1,0120	3,10	1,0161	4,16	1,0202	5,22
1,0080	2,07	1,0121	3,12	1,0162	4,19	1,0203	5,25
1,0081	2,09	1,0122	3,15	1,0163	4,21	1,0204	5,27
1,0082	2,12	1,0123	3,18	1,0164	4,24	1,0205	5,30
1,0083	2,14	1,0124	3,20	1,0165	4,26	1,0206	5,32
1,0084	2,17	1,0125	3,23	1,0166	4,29	1,0207	5,35
1,0085	2,19	1,0126	3,26	1,0167	4,31	1,0208	5,38
1,0086	2,22	1,0127	3,28	1,0168	4,34	1,0209	5,40
1,0087	2,25	1,0128	3,31	1,0169	4,37	1,0210	5,43
1,0088	2,27	1,0129	3,33	1,0170	4,39	1,0211	5,45
1,0089	2,30	1,0130	3,36	1,0171	4,42	1,0212	5,48
1,0090	2,32	1,0131	3,38	1,0172	4,44	1,0213	5,51
1,0091	2,35	1,0132	3,41	1,0173	4,47	1,0214	5,53
1,0092	2,38	1,0133	3,43	1,0174	4,50	1,0215	5,56
1,0093	2,40	1,0134	3,46	1,0175	4,52	1,0216	5,58
1,0094	2,43	1,0135	3,49	1,0176	4,55	1,0217	5,61
1,0095	2,45	1,0136	3,51	1,0177	4,57	1,0218	5,64
1,0096	2,48	1,0137	3,54	1,0178	4,60	1,0219	5,66
1,0097	2,50	1,0138	3,56	1,0179	4,63	1,0220	5,69
1,0098	2,53	1,0139	3,59	1,0180	4,65	1,0221	5,71
1,0099	2,56	1,0140	3,62	1,0181	4,68	1,0222	5,74
1,0100	2,58	1,0141	3,64	1,0182	4,70	1,0223	5,77

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0224	5,79	1,0265	6,85	1,0306	7,91	1,0347	8,97
1,0225	5,82	1,0266	6,88	1,0307	7,94	1,0348	9,00
1,0226	5,84	1,0267	6,90	1,0308	7,97	1,0349	9,03
1,0227	5,87	1,0268	6,93	1,0309	7,99	1,0350	9,05
1,0228	5,89	1,0269	6,95	1,0310	8,02	1,0351	9,08
1,0229	5,92	1,0270	6,98	1,0311	8,04	1,0352	9,10
1,0230	5,94	1,0271	7,01	1,0312	8,07	1,0353	9,13
1,0231	5,97	1,0272	7,03	10,313	8,09	1,0354	9,16
1,0232	6,00	1,0273	7,06	1,0314	8,12	1,0355	9,18
1,0233	6,02	1,0274	7,08	1,0315	8,14	1,0356	9,21
1,0234	6,05	1,0275	7,11	1,0316	8,17	1,0357	9,23
1,0235	6,07	1,0276	7,13	1,0317	8,20	1,0358	9,26
1,0236	6,10	1,0277	7,16	1,0318	8,22	1,0359	9,29
1,0237	6,12	1,0278	7,19	1,0319	8,25	1,0360	9,31
1,0238	6,15	1,0279	7,21	1,0320	8,27	1,0361	9,34
1,0239	6,18	1,0280	7,24	1,0321	8,30	1,0362	9,36
1,0240	6,20	1,0281	7,26	1,0322	8,33	1,0363	9,39
1,0241	6,23	1,0282	7,29	1,0323	8,35	1,0364	9,42
1,0242	6,25	1,0283	7,32	1,0324	8,38	1,0365	9,44
1,0243	6,28	1,0284	7,34	1,0325	8,40	1,0366	9,47
1,0244	6,31	1,0285	7,37	1,0326	8,43	1,0367	9,49
1,0245	6,33	1,0286	7,39	1,0327	8,46	1,0368	9,52
1,0246	6,36	1,0287	7,42	1,0328	8,48	1,0369	9,55
1,0247	6,38	1,0288	7,45	1,0329	8,51	1,0370	9,57
1,0248	6,41	1,0289	7,47	1,0330	8,53	1,0371	9,60
1,0249	6,44	1,0290	7,50	1,0331	8,56	1,0372	9,62
1,0250	6,46	1,0291	7,52	1,0332	8,59	1,0373	9,65
1,0251	6,49	1,0292	7,55	1,0333	8,61	1,0374	9,68
1,0252	6,51	1,0293	7,58	1,0334	8,64	1,0375	9,70
1,0253	6,54	1,0294	7,60	1,0335	8,66	1,0376	9,73
1,0254	6,56	1,0295	7,63	1,0336	8,69	1,0377	9,75
1,0255	6,59	1,0296	7,65	1,0337	8,72	1,0378	9,78
1,0256	6,62	1,0297	7,68	1,0338	8,74	1,0379	9,80
1,0257	6,64	1,0298	7,70	1,0339	8,77	1,0380	9,83
1,0258	6,67	1,0299	7,73	1,0340	8,79	1,0381	9,86
1,0259	6,70	1,0300	7,76	1,0341	8,82	1,0382	9,88
1,0260	6,72	1,0301	7,78	1,0342	8,85	1,0383	9,91
1,0261	6,75	1,0302	7,81	1,0343	8,87	1,0384	9,93
1,0262	6,77	1,0303	7,83	1,0344	8,90	1,0385	9,96
1,0263	6,80	1,0304	7,86	1,0345	8,92	1,0386	9,99
1,0264	6,82	1,0305	7,89	1,0346	8,95	1,0387	10,01

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0388	10,04	1,0429	11,10	1,0470	12,17	1,0511	13,23
1,0389	10,06	1,0430	11,13	1,0471	12,19	1,0512	13,26
1,0390	10,09	1,0431	11,15	1,0472	12,22	1,0513	13,29
1,0391	10,11	1,0432	11,18	1,0473	12,25	1,0514	13,31
1,0392	10,14	1,0433	11,21	1,0474	12,27	1,0515	13,34
1,0393	10,17	1,0434	11,23	1,0475	12,30	1,0516	13,36
1,0394	10,19	1,0435	11,26	1,0476	12,32	1,0517	13,39
1,0395	10,22	1,0436	11,28	1,0477	12,35	1,0518	13,42
1,0396	10,25	1,0437	11,31	1,0478	12,38	1,0519	13,44
1,0397	10,27	1,0438	11,34	1,0479	12,40	1,0520	13,47
1,0398	10,30	1,0439	11,36	1,0480	12,43	1,0521	13,49
1,0399	10,32	1,0440	11,39	1,0481	12,45	1,0522	13,52
1,0400	10,35	1,0441	11,42	1,0482	12,48	1,0523	13,55
1,0401	10,37	1,0442	11,44	1,0483	12,51	1,0524	13,57
1,0402	10,40	1,0443	11,47	1,0484	12,53	1,0525	13,60
1,0403	10,43	1,0444	11,49	1,0485	12,56	1,0526	13,62
1,0404	10,45	1,0445	11,52	1,0486	12,58	1,0527	13,65
1,0405	10,48	1,0446	11,55	1,0487	12,61	1,0528	13,68
1,0406	10,51	1,0447	11,57	1,0488	12,64	1,0529	13,70
1,0407	10,53	1,0448	11,60	1,0489	12,66	1,0530	13,73
1,0408	10,56	1,0449	11,62	1,0490	12,69	1,0531	13,75
1,0409	10,58	1,0450	11,65	1,0491	12,71	1,0532	13,78
1,0410	10,61	1,0451	11,68	1,0492	12,74	1,0533	13,80
1,0411	10,63	1,0452	11,70	1,0493	12,77	1,0534	13,83
1,0412	10,66	1,0453	11,73	1,0494	12,79	1,0535	13,86
1,0413	10,69	1,0454	11,75	1,0495	12,82	1,0536	13,89
1,0414	10,71	1,0455	11,78	1,0496	12,84	1,0537	13,91
1,0415	10,74	1,0456	11,81	1,0497	12,87	1,0538	13,94
1,0416	10,76	1,0457	11,83	1,0498	12,90	1,0539	13,96
1,0417	10,79	1,0458	11,86	1,0499	12,92	1,0540	13,99
1,0418	10,82	1,0459	11,88	1,0500	12,95	1,0541	14,01
1,0419	10,84	1,0460	11,91	1,0501	12,97	1,0542	14,04
1,0420	10,87	1,0461	11,94	1,0502	13,00	1,0543	14,07
1,0421	10,90	1,0462	11,96	1,0503	13,03	1,0544	14,09
1,0422	10,92	1,0463	11,99	1,0504	13,05	1,0545	14,12
1,0423	10,95	1,0464	12,01	1,0505	13,08	1,0546	14,14
1,0424	10,97	1,0465	12,04	1,0506	13,10	1,0547	14,17
1,0425	11,00	1,0466	12,06	1,0507	13,13	1,0548	14,20
1,0426	11,03	1,0467	12,09	1,0508	13,15	1,0549	14,22
1,0427	11,05	1,0468	12,12	1,0509	13,18	1,0550	14,25
1,0428	11,08	1,0469	12,14	1,0510	13,21	1,0551	14,28

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0552	14,30	1,0593	15,37	1,0634	16,44	1,0675	17,51
1,0553	14,33	1,0594	15,40	1,0635	16,47	1,0676	17,54
1,0554	14,35	1,0595	15,42	1,0636	16,49	1,0677	17,56
1,0555	14,38	1,0596	15,45	1,0637	16,52	1,0678	17,59
1,0556	14,41	1,0597	15,48	1,0638	16,54	1,0679	17,62
1,0557	14,43	1,0598	15,50	1,0639	16,57	1,0680	17,64
1,0558	14,46	1,0599	15,53	1,0640	16,60	1,0681	17,67
1,0559	14,48	1,0600	15,55	1,0641	16,62	1,0682	17,69
1,0560	14,51	1,0601	15,58	1,0642	16,65	1,0683	17,72
1,0561	14,54	1,0602	15,61	1,0643	16,68	1,0684	17,75
1,0562	14,56	1,0603	15,63	1,0644	16,70	1,0685	17,77
1,0563	14,59	1,0604	15,66	1,0645	16,73	1,0686	17,80
1,0564	14,61	1,0605	15,68	1,0646	16,75	1,0687	17,83
1,0565	14,64	1,0606	15,71	1,0647	16,78	1,0688	17,85
1,0566	14,67	1,0607	15,74	1,0648	16,80	1,0689	17,88
1,0567	14,69	1,0608	15,76	1,0649	16,83	1,0690	17,90
1,0568	14,72	1,0609	15,79	1,0650	16,86	1,0691	17,93
1,0569	14,74	1,0610	15,81	1,0651	16,88	1,0692	17,95
1,0570	14,77	1,0611	15,84	1,0652	16,91	1,0693	17,98
1,0571	14,80	1,0612	15,87	1,0653	16,94	1,0694	18,01
1,0572	14,82	1,0613	15,89	1,0654	16,96	1,0695	18,03
1,0573	14,85	1,0614	15,92	1,0655	16,99	1,0696	18,06
1,0574	14,87	1,0615	15,94	1,0656	17,01	1,0697	18,08
1,0575	14,90	1,0616	15,97	1,0657	17,04	1,0698	18,11
1,0576	14,93	1,0617	16,00	1,0658	17,07	1,0699	18,14
1,0577	14,95	1,0618	16,02	1,0659	17,09	1,0700	18,16
1,0578	14,98	1,0619	16,04	1,0660	17,12	1,0701	18,19
1,0579	15,00	1,0620	16,07	1,0661	17,14	1,0702	18,22
1,0580	15,03	1,0621	16,10	1,0662	17,17	1,0703	18,24
1,0581	15,06	1,0622	16,13	1,0663	17,20	1,0704	18,27
1,0582	15,08	1,0623	16,15	1,0664	17,22	1,0705	18,30
1,0583	15,11	1,0624	16,18	1,0665	17,25	1,0706	18,32
1,0584	15,14	1,0625	16,21	1,0666	17,27	1,0707	18,35
1,0585	15,16	1,0626	16,23	1,0667	17,30	1,0708	18,37
1,0586	15,19	1,0627	16,26	1,0668	17,33	1,0709	18,40
1,0587	15,22	1,0628	16,28	1,0669	17,35	1,0710	18,43
1,0588	15,24	1,0629	16,31	1,0670	17,38	1,0711	18,45
1,0589	15,27	1,0630	16,33	1,0671	17,41	1,0712	18,48
1,0590	15,29	1,0631	16,36	1,0672	17,43	1,0713	18,50
1,0591	15,32	1,0632	16,39	1,0673	17,46	1,0714	18,53
1,0592	15,35	1,0633	16,41	1,0674	17,48	1,0715	18,56

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0716	18,58	1,0757	19,65	1,0798	20,73	1,0839	21,80
1,0717	18,61	1,0758	19,68	1,0799	20,75	1,0840	21,83
1,0718	18,63	1,0759	19,71	1,0800	20,78	1,0841	21,86
1,0719	18,66	1,0760	19,73	1,0801	20,81	1,0842	21,88
1,0720	18,69	1,0761	19,76	1,0802	20,83	1,0843	21,91
1,0721	18,71	1,0762	19,79	1,0803	20,86	1,0844	21,94
1,0722	18,74	1,0763	19,81	1,0804	20,89	1,0845	21,96
1,0723	18,76	1,0764	19,84	1,0805	20,91	1,0846	21,99
1,0724	18,79	1,0765	19,86	1,0806	20,94	1,0847	22,02
1,0725	18,82	1,0766	19,89	1,0807	20,96	1,0848	22,04
1,0726	18,84	1,0767	19,92	1,0808	20,99	1,0849	22,07
1,0727	18,87	1,0768	19,94	1,0809	21,02	1,0850	22,09
1,0728	18,90	1,0769	19,97	1,0810	21,04	1,0851	22,12
1,0729	18,92	1,0770	20,00	1,0811	21,07	1,0852	22,15
1,0730	18,95	1,0771	20,02	1,0812	21,10	1,0853	22,17
1,0731	18,97	1,0772	20,05	1,0813	21,12	1,0854	22,20
1,0732	19,00	1,0773	20,07	1,0814	21,15	1,0855	22,22
1,0733	19,03	1,0774	20,10	1,0815	21,17	1,0856	22,25
1,0734	19,05	1,0775	20,12	1,0816	21,20	1,0857	22,28
1,0735	19,08	1,0776	20,15	1,0817	21,23	1,0858	22,30
1,0736	19,10	1,0777	20,18	1,0818	21,25	1,0859	22,33
1,0737	19,13	1,0778	20,20	1,0819	21,28	1,0860	22,36
1,0738	19,16	1,0779	20,23	1,0820	21,31	1,0861	22,38
1,0739	19,18	1,0780	20,26	1,0821	21,33	1,0862	22,41
1,0740	19,21	1,0781	20,28	1,0822	21,36	1,0863	22,43
1,0741	19,23	1,0782	20,31	1,0823	21,38	1,0864	22,46
1,0742	19,26	1,0783	20,34	1,0824	21,41	1,0865	22,49
1,0743	19,29	1,0784	20,36	1,0825	21,44	1,0866	22,51
1,0744	19,31	1,0785	20,39	1,0826	21,46	1,0867	22,54
1,0745	19,34	1,0786	20,41	1,0827	21,49	1,0868	22,57
1,0746	19,37	1,0787	20,44	1,0828	21,52	1,0869	22,59
1,0747	19,39	1,0788	20,47	1,0829	21,54	1,0870	22,62
1,0748	19,42	1,0789	20,49	1,0830	21,57	1,0871	22,65
1,0749	19,44	1,0790	20,52	1,0831	21,59	1,0872	22,67
1,0750	19,47	1,0791	20,55	1,0832	21,62	1,0873	22,70
1,0751	19,50	1,0792	20,57	1,0833	21,65	1,0874	22,72
1,0752	19,52	1,0793	20,60	1,0834	21,67	1,0875	22,75
1,0753	19,55	1,0794	20,62	1,0835	21,70	1,0876	22,78
1,0754	19,58	1,0795	20,65	1,0836	21,73	1,0877	22,80
1,0755	19,60	1,0796	20,68	1,0837	21,75	1,0878	22,83
1,0756	19,63	1,0797	20,70	1,0838	21,78	1,0879	22,86

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,0880	22,88	1,0921	23,96	1,0962	25,04	1,1003	26,12
1,0881	22,91	1,0922	23,99	1,0963	25,07	1,1004	26,14
1,0882	22,93	1,0923	24,01	1,0964	25,09	1,1005	26,17
1,0883	22,96	1,0924	24,04	1,0965	25,12	1,1006	26,20
1,0884	22,99	1,0925	24,07	1,0966	25,14	1,1007	26,22
1,0885	23,01	1,0926	24,09	1,0967	25,17	1,1008	26,25
1,0886	23,04	1,0927	24,12	1,0968	25,20	1,1009	26,27
1,0887	23,07	1,0928	24,14	1,0969	25,22	1,1010	26,30
1,0888	23,09	1,0929	24,17	1,0970	25,25	1,1011	26,33
1,0889	23,12	1,0930	24,20	1,0971	25,28	1,1012	26,35
1,0890	23,14	1,0931	24,22	1,0972	25,30	1,1013	26,38
1,0891	23,17	1,0932	24,25	1,0973	25,33	1,1014	26,41
1,0892	23,20	1,0933	24,27	1,0974	25,36	1,1015	26,43
1,0893	23,22	1,0934	24,30	1,0975	25,38	1,1016	26,46
1,0894	23,25	1,0935	24,33	1,0976	25,41	1,1017	26,49
1,0895	23,28	1,0936	24,35	1,0977	25,43	1,1018	26,51
1,0896	23,30	1,0937	24,38	1,0978	25,46	1,1019	26,54
1,0897	23,33	1,0938	24,41	1,0979	25,49	1,1020	26,56
1,0898	23,35	1,0939	24,43	1,0980	25,51	1,1021	26,59
1,0899	23,38	1,0940	24,46	1,0981	25,54	1,1022	26,62
1,0900	23,41	1,0941	24,49	1,0982	25,56	1,1023	26,64
1,0901	23,43	1,0942	24,51	1,0983	25,59	1,1024	26,67
1,0902	23,46	1,0943	24,54	1,0984	25,62	1,1025	26,70
1,0903	23,49	1,0944	24,57	1,0985	25,64	1,1026	26,72
1,0904	23,51	1,0945	24,59	1,0986	25,67	1,1027	26,75
1,0905	23,54	1,0946	24,62	1,0987	25,70	1,1028	26,78
1,0906	23,57	1,0947	24,64	1,0988	25,72	1,1029	26,80
1,0907	23,59	1,0948	24,67	1,0989	25,75	1,1030	26,83
1,0908	23,62	1,0949	24,70	1,0990	25,78	1,1031	26,85
1,0909	23,65	1,0950	24,72	1,0991	25,80	1,1032	26,88
1,0910	23,67	1,0951	24,75	1,0992	25,83	1,1033	26,91
1,0911	23,70	1,0952	24,78	1,0993	25,85	1,1034	26,93
1,0912	23,72	1,0953	24,80	1,0994	25,88	1,1035	26,96
1,0913	23,75	1,0954	24,82	1,0995	25,91	1,1036	26,99
1,0914	23,77	1,0955	24,85	1,0996	25,93	1,1037	27,01
1,0915	23,80	1,0956	24,88	1,0997	25,96	1,1038	27,04
1,0916	23,83	1,0957	24,91	1,0998	25,99	1,1039	27,07
1,0917	23,85	1,0958	24,93	1,0999	26,01	1,1040	27,09
1,0918	23,88	1,0959	24,96	1,1000	26,04	1,1041	27,12
1,0919	23,91	1,0960	24,99	1,1001	26,06	1,1042	27,15
1,0920	23,93	1,0961	25,01	1,1002	26,09	1,1043	27.17

Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm	Spezif. Gewicht	Extraktgehalt, g in 100 ccm
1,1044	27,20	1,1052	27,41	1,1060	27,62	1,1068	27,83
1,1045	27,22	1,1053	27,43	1,1061	27,65	1,1069	27,86
1,1046	27,25	1,1054	27,46	1,1062	27,67	1,1070	27,88
1,1047	27,27	1,1055	27,49	1,1063	27,70	1,1071	27,91
1,1048	27,30	1,1056	27,51	1,1064	27,72	1,1072	27,93
1,1049	27,33	1,1057	27,54	1,1065	27,75	1,1073	27,96
1,1050	27,35	1,1058	27,57	1,1066	27,78	1,1074	27,99
1,1051	27,38	1,1059	27,59	1,1067	27,80	1,1075	28,01

9. Tabelle für die Fettbestimmung in der Milch mit Marchand's Lactobutyrometer nach Tollens und Fr. Schmidt.

$^1/_{10}$ ccm Ätherlösung in der kalibrierten Röhre entsprechen Fettprozenten d. h. für 100 ccm Milch.

$^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung	= % Fett	$^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung	= % Fett	$^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung	= % Fett	$^1/_{10}$ ccm Ätherfettlösung	= % Fett
Zehntel		Zehntel		Zehntel		Zehntel	
1	1,339	13	3,787	25	8,012	37	13,988
1,5	1,441	13,5	3,889	25,5	8,261	37,5	14,237
2	1,543	14	3,991	26	8,510	38	14,486
2,5	1,645	14,5	4,093	26,5	8,759	38,5	14,735
3	1,747	15	4,195	27	9,008	39	14,984
3,5	1,849	15,5	4,297	27,5	9,257	39,5	15,233
4	1,951	16	4,399	28	9,506	40	15,482
4,5	2,053	16,5	4,501	28,5	9,755	40,5	15,731
5	2,155	17	4,628	29	10,004	41	15,980
5,5	2,257	17,5	4,792	29,5	10,253	41,5	16,229
6	2,359	18	4,956	30	10,502	42	16,478
6,5	2,461	18,5	5,129	30,5	10,752	42,5	16,727
7	2,563	19	5,306	31	11,000	43	16,976
7,5	2,665	19,5	5,483	31,5	11,249	43,5	17,225
8	2,767	20	5,660	32	11,498	44	17,474
8,5	2,869	20,5	5,837	32,5	11,747	44,5	17,723
9	2,971	21	6,020	33	11,996	45	17,972
9,5	3,073	21,5	6,269	33,5	12,245	45,5	18,221
10	3,175	22	6,518	34	12,494	46	18,470
10,5	3,277	22,5	6,767	34,5	12,743	46,5	18,719
11	3,379	23	7,016	35	12,992	47	18,968
11,5	3,481	23,5	7,265	35,5	13,241	47,5	19,217
12	3,583	24	7,514	36	13,490	48	19,466
12,5	3,685	24,5	7,763	36,5	13,739	48,5	19,715

10. Tabelle für den Fettgehalt der ganzen Milch in Gew. Proz. nach dem spezifischen Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° C. nach Soxhlet.

(Grade 43—66, entsprechend einem spezifischen Gewicht 0,743—0,766 bei 17,5° C.)

Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett
43	2,07	46,8	2,50	50,6	2,96	54,4	3,41
43,1	2,08	46,9	2,51	50,7	2,97	54,5	3,43
43,2	2,09	47	2,52	50,8	2,98	54,6	3,45
43,3	2,10	47,1	2,54	50,9	2,99	54,7	3,46
43,4	2,11	47,2	2,55	51	3,00	54,8	3,47
43,5	2,12	47,3	2,56	51,1	3,01	54,9	3,48
43,6	2,13	47,4	2,57	51,2	3,03	55	3,49
43,7	2,14	47,5	2,58	51,3	3,04	55,1	3,51
43,8	2,16	47,6	2,60	51,4	3,05	55,2	3,52
43,9	2,17	47,7	2,61	51,5	3,06	55,3	3,53
44	2,18	47,8	2,62	51,6	3,08	55,4	3,55
44,1	2,19	47,9	2,63	51,7	3,09	55,5	3,56
44,2	2,20	48	2,64	51,8	3,10	55,6	3,57
44,3	2,22	48,1	2,66	51,9	3,11	55,7	3,59
44,4	2,23	48,2	2,67	52	3,12	55,8	3,60
44,5	2,24	48,3	2,68	52,1	3,14	55,9	3,61
44,6	2,25	48,4	2,70	52,2	3,15	56	3,63
44,7	2,26	48,5	2,71	52,3	3,16	56,1	3,64
44,8	2,27	48,6	2,72	52,4	3,17	56,2	3,65
44,9	2,28	48,7	2,73	52,5	3,18	56,3	3,67
45	2,30	48,8	2,74	52,6	3,20	56,4	3,68
45,1	2,31	48,9	2,75	52,7	3,21	56,5	3,69
45,2	2,32	49	2,76	52,8	3,22	56,6	3,71
45,3	2,33	49,1	2,77	52,9	3,23	56,7	3,72
45,4	2,34	49,2	2,78	53	3,25	56,8	3,73
45,5	2,35	49,3	2,79	53,1	3,26	56,9	3,74
45,6	2,36	49,4	2,80	53,2	3,27	57	3,75
45,7	2,37	49,5	2,81	53,3	3,28	57,1	3,76
45,8	2,38	49,6	2,83	53,4	3,29	57,2	3,78
45,9	2,39	49,7	2,84	53,5	3,30	57,3	3,80
46	2,40	49,8	2,86	53,6	3,31	57,4	3,81
46,1	2,42	49,9	2,87	53,7	3,33	57,5	3,82
46,2	2,43	50	2,88	53,8	3,34	57,6	3,84
46,3	2,44	50,1	2,90	53,9	3,35	57,7	3,85
46,4	2,45	50,2	2,91	54	3,37	57,8	3,87
46,5	2,46	50,3	2,92	54,1	3,38	57,9	3,88
46,6	2,47	50,4	2,93	54,2	3,39	58	3,90
46,7	2,49	50,5	2,94	54,3	3,40	58,1	3,91

Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett
58,2	3,92	60,2	4,20	62,2	4,50	64,2	4,82
58,3	3,93	60,3	4,21	62,3	4,52	64,3	4,84
58,4	3,95	60,4	4,23	62,4	4,53	64,4	4,85
58,5	3,96	60,5	4,24	62,5	4,55	64,5	4,87
58,6	3,98	60,6	4,26	62,6	4,56	64,6	4,88
58,7	3,99	60,7	4,27	62,7	4,58	64,7	4,90
58,8	4,01	60,8	4,29	62,8	4,59	64,8	4,92
58,9	4,02	60,9	4,30	62,9	4,61	64,9	4,93
59	4,03	61	4,32	63	4,63	65	4,95
59,1	4,04	61,1	4,33	63,1	4,64	65,1	4,97
59,2	4,06	61,2	4,35	63,2	4,66	65,2	4,98
59,3	4,07	61,3	4,36	63,3	4,67	65,3	5,00
59,4	4,09	61,4	4,37	63,4	4,69	65,4	5,02
59,5	4,11	61,5	4,39	63,5	4,70	65,5	5,04
59,6	4,12	61,6	4,40	63,6	4,71	65,6	5,05
59,7	4,14	61,7	4,42	63,7	4,73	65,7	5,07
59,8	4,15	61,8	4,44	63,8	4,75	65,8	5,09
59,9	4,16	61,9	4,46	63,9	4,77	65,9	5,11
60	4,18	62	4,47	64	4,79	66	5,12
60,1	4,19	62,1	4,48	64,1	4,80		

11. Tabelle für den Fettgehalt der Magermilch in Gew.-Proz. nach dem spezifischen Gewicht der Ätherfettlösung bei 17,5° C. nach Soxhlet.

Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett
21,1	0,00	22,4	0,13	23,7	0,25	25	0,37
21,2	0,01	22,5	0,14	23,8	0,26	25,1	0,38
21,3	0,02	22,6	0,15	23,9	0,27	25,2	0,39
21,4	0,03	22,7	0,16	24	0,28	25,3	0,40
21,5	0,04	22,8	0,17	24,1	0,29	25,4	0,40
21,6	0,05	22,9	0,18	24,2	0,30	25,5	0,41
21,7	0,06	23	0,19	24,3	0,30	25,6	0,42
21,8	0,07	23,1	0,20	24,4	0,31	25,7	0,43
21,9	0,08	23,2	0,21	24,5	0,32	25,8	0,44
22	0,09	23,3	0,22	24,6	0,33	25,9	0,45
22,1	0,10	23,4	0,23	24,7	0,34	26	0,46
22,2	0,11	23,5	0,24	24,8	0,35	26,1	0,47
22,3	0,12	23,6	0,25	24,9	0,36	26,2	0,48

Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett	Spezif. Gewicht Grade	% Fett
26,3	0,49	30,5	0,88	34,7	1,25	38,9	1,66
26,4	0,50	30,6	0,88	34,8	1,26	39	1,67
26,5	0,50	30,7	0,89	34,9	1,27	39,1	1,68
26,6	0,51	30,8	0,90	35	1,28	39,2	1,69
26,7	0,52	30,9	0,91	35,1	1,29	39,3	1,70
26,8	0,53	31	0,92	35,2	1,30	39,4	1,71
26,9	0,54	31,1	0,93	35,3	1,31	39,5	1,72
27	0,55	31,2	0,94	35,4	1,32	39,6	1,73
27,1	0,56	31,3	0,95	35,5	1,33	39,7	1,74
27,2	0,57	31,4	0,95	35,6	1,33	39,8	1,75
27,3	0,58	31,5	0,96	35,7	1,34	39,9	1,76
27,4	0,59	31,6	0,97	35,8	1,35	40	1,77
27,5	0,60	31,7	0,98	35,9	1,36	40,1	1,78
27,6	0,60	31,8	0,99	36	1,37	40,2	1,79
27,7	0,61	31,9	1,00	36,1	1,38	40,3	1,80
27,8	0,62	32	1,01	36,2	1,39	40,4	1,81
27,9	0,63	32,1	1,02	36,3	1,40	40,5	1,82
28	0,64	32,2	1,02	36,4	1,41	40,6	1,83
28,1	0,65	32,3	1,04	36,5	1,42	40,7	1,84
28,2	0,66	32,4	1,05	36,6	1,43	40,8	1,85
28,3	0,67	32,5	1,05	36,7	1,44	40,9	1,86
28,4	0,68	32,6	1,06	36,8	1,45	41	1,87
28,5	0,69	32,7	1,07	36,9	1,46	41,1	1,88
28,6	0,70	32,8	1,08	37	1,47	41,2	1,89
28,7	0,71	32,9	1,09	37,1	1,48	41,3	1,90
28,8	0,72	33	1,10	37,2	1,49	41,4	1,91
28,9	0,73	33,1	1,11	37,3	1,50	41,5	1,92
29	0,74	33,2	1,12	37,4	1,51	41,6	1,93
29,1	0,75	33,3	1,13	37,5	1,52	41,7	1,94
29,2	0,76	33,4	1,14	37,6	1,53	41,8	1,95
29,3	0,77	33,5	1,15	37,7	1,54	41,9	1,96
29,4	0,78	33,6	1,15	37,8	1,55	42	1,97
29,5	0,79	33,7	1,16	37,9	1,56	42,1	1,98
29,6	0,80	33,8	1,17	38	1,57	42,2	1,99
29,7	0,80	33,9	1,18	38,1	1,58	42,3	2,00
29,8	0,81	34	1,19	38,2	1,59	42,4	2,01
29,9	0,82	34,1	1,20	38,3	1,60	42,5	2,02
30	0,83	34,2	1,21	38,4	1,61	42,6	2,03
30,1	0,84	34,3	1,22	38,5	1,62	42,7	2,04
30,2	0,85	34,4	1,23	38,6	1,63	42,8	2,05
30,3	0,86	34,5	1,24	38,7	1,64	42,9	2,06
30,4	0,87	34,6	1,24	38,8	1,65	43	2,07

BOTANISCH-MIKROSKOPISCHER TEIL.

VON

E. GILG.

I. Einleitung.

Wie schon in der Vorrede zu dem Buch hervorgehoben wurde, ist dasselbe nicht für den Anfänger in der Chemie und Botanik, sondern für den angehenden Nahrungsmitteluntersucher geschrieben. Es dürfte auch vollständig überflüssig sein, jemand, der mit der Untersuchung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel beginnt, Winke zu geben über die Art und Weise der Anfertigung mikroskopischer Schnitte, über Färbungsmethoden, über die Behandlung mikroskopischer Präparate u. s. w. Wie ich in meinem schon seit mehreren Semestern abgehaltenen mikroskopischen Kursus zur Einführung in die Anatomie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel feststellen konnte, ist es ganz ausgeschlossen, dass jemand in diesem schwierigen Gebiete zu sicheren Resultaten gelangt, wenn er nicht vorher allgemein-botanische Studien getrieben und sich eine vollkommene Fertigkeit im Gebrauche des Mikroskops verschafft hat.

Es dürfte auch wohl unmöglich sein, dass jemand sich selbständig so weit vorbildet, um Pulver und Pulvergemische erkennen und unterscheiden zu können, Untersuchungen, welche gewiss häufig zu den schwierigsten der botanischen Anatomie überhaupt gehören. Um hierbei zu sicheren Resultaten zu gelangen — und auf diesen beruht doch ausschliesslich der Wert der Untersuchung von Seiten eines Nahrungsmittelchemikers —, ist eine vorhergehende gründliche mikroskopisch-botanische Schulung nötig, wie sie nur durch die Unterweisung eines Lehrers zu erlangen möglich ist. Erst wenn diese Schule durchlaufen ist, wenn der Anfänger über den Gebrauch des Mikroskops, die Methoden des Schneidens, Färbens, der mikrochemischen Reaktionen u. s. w. unterrichtet, vor allem aber, wenn er auch allgemein-botanisch genügend durchgebildet ist, dürfte an ein Studium der Nahrungs- und Genussmittel gegangen werden.

II. Mikroskop.

Um sichere anatomische Resultate zu erhalten, ist in erster Linie ein gutes Mikroskop erforderlich. Es ist jedoch nicht notwendig, für unsere Zwecke eines der feinsten Instrumente zu besitzen, welche in der neueren Zeit von unseren deutschen optischen Instituten konstruiert werden, da für die Untersuchung der meisten Nahrungs- und Genussmittel nur sehr selten stärkere Vergrösserungen gebraucht werden und die vielen technischen Feinheiten jener Mikroskope den nicht in jeder Hinsicht durchgebildeten Mikroskopiker eher schädigen als fördern.

Ich erachte es deshalb für angebracht, einige gute und völlig ausreichende Zusammenstellungen hier kurz anzuführen.

E. Leitz, Wetzlar. Preis-Verzeichnis Nr. 37.

Stativ II b (nicht ganz umlegbar, deshalb für photographische Zwecke nicht zu verwenden; ist mit Cylinderblende zu bestellen, um den Polarisationsapparat verwenden zu können), Revolver für zwei Objektive. Objektive 3. 7 (eventuell auch Objektiv 1, in Ermangelung einer Stehlupe sehr brauchbar!), Okulare I und III. — Preis 125 oder (mit Objektiv 1) 140 Mark.

Notwendig wäre dann noch der Zeichenapparat Nr. 81 im Preise von 20 Mark und eventuell ein Polarisationsapparat (z. B. Nr. 111) im Preise von 30 Mark.

Ist beabsichtigt, photographische Aufnahmen anzufertigen, so sei auf das Stativ I a als sehr brauchbar und zweckmässig hingewiesen.

Carl Zeiss, Jena.

Stativ VI a mit Beleuchtungsapparat 19, Revolver für 2 Objektive, Objektive B und E. Okulare 2 und 4. — Preis 280 oder (mit Objektiv A) 301 Mark. — Ferner sind als sehr brauchbar zu empfehlen der Zeichenapparat Nr. 44 im Preis von 35 und der Polarisationsapparat für kleinere Stative im Betrage von 61 Mark.

W. und **H. Seibert,** Wetzlar. Preisverzeichnis 1898.

Stativ 5, Revolver für zwei Objektive, Objektive II und V, Okulare 1 und 3. — Preis 150 Mark.

Zeichenapparat Nr. 33 im Preis von 33, Polarisationsapparat Nr. 36 im Betrage von 45 Mark.

Alle die empfohlenen Mikroskope sind so gewählt, dass sie auch zur Bakterienuntersuchung nach Ankauf der notwendigen stärkeren Systeme, eines Beleuchtungsapparates etc. Verwendung finden können.

III. Untersuchungsmethoden.

Die ersten Kenntnisse, welche sich der Nahrungsmittelchemiker erwirbt, müssen darin bestehen, dass er die Nahrungs- und Genussmittel in der Normalform, wie sie meist auf den Markt kommen, schnell und scharf auseinanderzuhalten versteht. Notwendig dürfte auch immer sein, dass er sich allmählich eine Sammlung aller einschlägigen Materialien, sowie der zur Fälschung gewöhnlich verwendeten Stoffe, vielleicht nur in kleinen, aber charakteristischen Proben anlegt, welche später stets zum Vergleiche herangezogen werden können.

Dies ist nicht nur deshalb wichtig, um die einzelnen Handelssorten leicht unterscheiden zu können, sondern besonders aus dem Grunde, weil man, wie wir später sehen werden, das Vergleichsmaterial beim Untersuchen von Präparaten in Pulverform stets zur Hand haben muss. Ich halte im allgemeinen die ständige Anfertigung von Vergleichspräparaten für viel wichtiger als die Anlegung einer Sammlung von mikroskopischen Dauerpräparaten. Denn nur sehr selten enthält ein Präparat alle die Elemente, welche für ein bestimmtes Material charakteristisch sind. Ferner sind die Präparate alle mehr oder weniger dem Verderben ausgesetzt, wenigstens in einzelnen ihrer Bestandteile, so dass sie meist nach einiger Zeit absolut nicht mehr charakteristisch sind.

Die käuflichen mikroskopischen Präparate endlich leiden an dem grossen Fehler, dass sie meistens viel zu schön sind, dass sie entweder aus frischem Material hergestellt oder aber zu elegant behandelt sind. In der Praxis werden gewiss nur äusserst selten auch nur annähernd so gute mikroskopische Präparate erzielt, und der Vergleich mit jenen fällt deshalb meistens unbefriedigend oder negativ aus. Selbst ein geübter Mikroskopiker

wird schon oft die Schwierigkeit erkannt haben, Präparate gleichen Herkommens, aber verschiedener Behandlungsweise zu identifizieren.

Sehr anzuraten ist es dem Anfänger, möglichst viel zu zeichnen, nicht etwa ganze Übersichtsbilder, da diese fast stets zu wenig charakteristisch gelingen und auch in vielen Lehrbüchern zu finden sind, sondern die auffallenden, unterscheidenden Bestandteile der einzelnen Waren. Diese werden dann kaum mehr ganz vergessen werden.

Dem Nahrungsmittelchemiker darf es absolut keine Schwierigkeit bereiten, wenn er ganze Pflanzenteile (Blätter, Rinden, Blüten, Früchte, Samen) von Nahrungs- oder Genussmittel liefernden Gewächsen zur Beurteilung ihrer Abstammung vorgelegt erhält. Dies ist jedoch selbstverständlich nur sehr selten der Fall. Meist sind die Materialien, welche untersucht werden sollen, geschrotet oder sogar mehr oder weniger fein gepulvert.

Ist dieses Untersuchungsmaterial reichlich, so darf die Prüfung nicht nur an einer einzigen, beliebig herausgegriffenen Probe erfolgen. Denn es ist klar, dass, wenn eine Fälschung nicht sehr im Grossen mit Hilfe von zweckentsprechenden Maschinen ausgeführt wurde, die Mischung der Stoffe nie ganz gleichmässig ausfallen wird, dass also an einzelnen Stellen des Untersuchungsmaterials sich mehr, an anderen weniger Spuren der Fälschung finden werden. Ferner ist zu bedenken, dass das spezifische Gewicht der einzelnen Bestandteile des Pulvers eines Nahrungs- oder Genussmittels sowohl wie derjenigen eines Zusatzes ein oft ausserordentlich verschiedenes ist, so dass häufig Proben, die dem Grunde einer mit dem zu untersuchenden Pulver gefüllten Flasche oder eines Kastens entnommen sind, eine teilweise andere Zusammensetzung zeigen als solche, welche der Mitte oder der Oberfläche des Untersuchungsmaterials entstammen.

Ist jedoch das zur Prüfung stehende Material spärlich, so empfiehlt es sich, zunächst durch längeres Schütteln eine möglichst gleichmässige Verteilung zu erzielen. Sodann wird das Material in mehrere gleiche Portionen geteilt, von denen eine als Reserve, eine zu eventueller chemischer Untersuchung, eine oder mehrere zur Anfertigung mikroskopischer Präparate dienen. Sehr zu besorgen ist, wie ich (mit Rosen) hervorheben möchte, bei allen Teilungen des Materials, wie auch im Falle der Aufbewahrung zu Vergleichszwecken, eine möglichst genaue Etiquettierung der Be-

hälter, am besten gleichgrosser, weithalsiger Glasflaschen, welche bequem zu handhaben sind und sich praktisch und übersichtlich anordnen lassen.

Geschrotetes Material lässt sich nicht direkt unter dem Mikroskop untersuchen, von ganz wenigen Fällen abgesehen. Man hat jedoch zwei Arten der Untersuchung, welche sicher zu Resultaten führen müssen, einmal, indem man das Material zu Pulver zerkleinert (das Weitere siehe später), oder aber, indem man von den einzelnen grösseren Stücken mikroskopische Schnitte anfertigt, was vorzuziehen sein dürfte. Man breitet eine bestimmte Menge des Untersuchungsmaterials auf eine schwarze, am besten matte Glasscheibe aus und vergleicht nun die einzelnen Stückchen mit einander. In den meisten Fällen wird man — nach einiger Übung — eventuell leicht Portionen herausfinden können, welche mit der Hauptmenge nicht übereinstimmen, d. h. sich durch Grössenverhältnisse, Farbe, Glanz, Härte etc. unterscheiden. Diese verdächtigen Proben werden herausgegriffen und möglichst in grösserer Anzahl zur mikroskopischen Untersuchung zurecht gemacht. Manchmal genügt eine Untersuchung mit blossem Auge nicht, wenn die einzelnen Partikelchen zu gleichmässig erscheinen. Dann thut eine sogenannte Stehlupe, wie sie bei allen Optikern verkauft werden, gewöhnlich gute Dienste. In Ermangelung einer solchen kann man auch recht schwache Objektivsyteme benutzen, indem man den Stativspiegel des Mikroskops abstellt, d. h. bei auffallendem Lichte untersucht.

Die weitere Behandlung geschieht dann so, dass man die Stückchen in einen Tropfen Gummi arabicum bringt, welches mit etwas Glycerin versetzt worden ist, worauf man das Gummi auf einer Korkplatte eintrocknen lässt. Sobald das Gummi die notwendige Trockenheit erlangt hat, fertigt man eine Anzahl feiner mikroskopischer Schnitte, welche gewöhnlich leicht erkennen lassen, ob man es mit dem normalen Präparat oder mit einer Fälschung zu thun hat.

Die meisten Materialien, welche zur Untersuchung gelangen, dürften jedoch solche sein, die mehr oder weniger fein gepulvert sind. Sollten sich in dem Pulver grössere Partikelchen, ganze Zellkomplexe vorfinden, so sind diese ganz besonders zu berücksichtigen, da sie häufig sehr rasch zum Erkennen des Objekts führen. Sind dieselben nicht durchsichtig genug, so werden sie in der soeben beschriebenen Weise behandelt. Pulver lassen sich meistens ohne weiteres unter das Mikroskop bringen,

bereiten aber in vielen Fällen dem Untersucher solche Schwierigkeiten, dass ein ungeübter Mikroskopiker kaum zu sicheren Resultaten gelangen dürfte.

Am besten wird wohl in der Weise vorgegangen, dass zunächst gleichzeitig zwei Präparate angefertigt werden, das eine in Alkohol, das andere in Wasser. Bieten beide Präparate den gleichen Anblick (abgesehen natürlich von Stärkekörnern, welche ja im Wasser quellen!), so wird nach einiger Zeit dem Alkoholpräparat, welches keine störenden Luftblasen enthält, von der Seite her reichlich Wasser zugesetzt und dann unter stetiger, langsamer Verschiebung des Objektträgers unter dem Mikroskop beobachtet.

Alle charakteristischen Bestandteile des Pulvers werden entweder genau notiert oder noch besser kurz skizziert, bis man das Präparat vollständig durchforscht zu haben glaubt. Gute Dienste leisten in einem solchen Falle stets „Revolvermikroskope", da man so die Möglichkeit hat, mit schwachen Objektiven rasch auffallende Bestandteile aufzufinden und diese dann mit einer stärkeren Vergrösserung genauer zu untersuchen. Sollten einzelne der Pulverelemente undurchsichtig sein, so empfiehlt es sich, neue Präparate (bei genügendem Material) anzufertigen und in denselben die bekannten Quellungs-, bez. Aufhellungsmittel (Chloralhydrat, Kalilauge, Eau de Javelle, Natriumsalicylat, Nelkenöl etc.), welche bei anatomischen Untersuchungen ständig gebraucht werden, zu verwenden.

Empfehlenswert ist es, stets eine ganze Anzahl von Präparaten zu durchmustern, was sehr schnell sich erledigen lässt, wenn ein einziges erst einmal genau bekannt ist. Es empfiehlt sich ferner, dass man Proben des Pulvers mit den Fingerspitzen ergreift und sie in den einzelnen mikroskopischen Präparaten verteilt. Sehr bald wird man herausfinden, wie viel von der Masse man in ein Präparat bringen darf, dass es nicht praktisch ist, weder zu viel noch zu wenig von der Masse in dem Alkohol-, bez. Wassertropfen zu verteilen. Nicht angebracht finde ich es, mit dem nassen Glasstab, wie es vielfach geschieht, Proben des Pulvers aufzunehmen, da hierdurch häufig vorzugsweise bestimmte Teile des Pulvers aufgenommen werden, während andere vernachlässigt bleiben und oft gar nicht zur Untersuchung gelangen.

Verhältnismässig einfach sind Pulveruntersuchungen dann, wenn man weiss, was das Pulver vorstellen soll, unter welcher Bezeichnung es im Handel ist, da man in

diesem Falle ziemlich sicher voraussetzen darf, dass die Hauptmenge auch wirklich aus dem betreffenden Stoff besteht. Man fertigt einfach aus dem vorhandenen sicheren Kontrollmaterial mikroskopische Präparate an, vor allem darauf bedacht, den Stoff in möglichst genau derselben Feinheit der Zerkleinerung wie das zur Untersuchung stehende Material zu erhalten. Sodann ist es meist ein leichtes, durch ständigen Vergleich eventuelle Fremdkörper festzustellen, ihre Besonderheiten zu erforschen, um dieselben dann aus der Masse zu isolieren und zur gesonderten Beobachtung zu bringen. Auch in diesem Falle empfiehlt es sich sehr, das verdächtige Pulver auf eine schwarze Glasplatte auszubreiten und es am besten mit Hilfe einer Stehlupe zu durchsuchen.

Sehr erschwert werden solche Untersuchungen häufig dadurch, dass die Materialien mehr oder weniger reichlich Fett oder Öl enthalten, wodurch einmal bewirkt wird, dass die feinen Partikelchen des Pulvers fest zusammenkleben, und dann auch, dass die mikroskopische Untersuchung durch das Auftreten zahlreicher Öltröpfchen fast unmöglich gemacht wird.

In einem solchen Falle geht man wohl am besten in folgender Weise vor. Erst wird unter dem Mikroskop festgestellt, ob das Präparat ausser dem Öl noch Stärke oder andere Inhaltsstoffe der Zellen enthält, welche eventuell durch die nun zu schildernde Behandlung des Pulvers verschwinden würden. Sodann wird eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Materials durch ein 1 mm-Rundloch-Sieb geschlagen, davon etwa 5 g mit 300 ccm $1\frac{1}{4}$ prozentiger Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und darauf durch dichte Leinwand filtriert. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen, wieder auf dem Wasserbade 2 Stunden mit 300 ccm $1\frac{1}{4}$ prozentiger Natronlauge behandelt, auf dem Leinwandfilter gut mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen und schliesslich mit Äther völlig entfettet. Der nun bleibende Rückstand wird am besten in absolutem Alkohol aufbewahrt und auch darin untersucht. Er zeigt alle die charakteristischen Bestandteile der Zellgewebe in so klarer und leicht übersichtlicher Weise, dass auch ein wenig gewandter Mikroskopiker sehr leicht zum Ziele kommen wird.

Selbstverständlich lässt sich das soeben geschilderte Verfahren meist auch mit grossem Vorteil bei der Untersuchung von geschrotetem Material verwenden, wenn dasselbe nicht zu viele mechanische, starre Elemente enthält. Denn durch die Zerstörung

der Zellinhaltsbestandteile werden meistens selbst grössere Zellverbände fast glasartig durchsichtig und untersuchungsfähig.

Es ist sehr anzuraten, derartig behandelte Materialien in fest verschlossenen kleinen Glasflaschen, gut etiquettiert, aufzubewahren, da sie später oft noch mit Vorteil zum Vergleiche zu verwenden sind.

Sehr häufig gelangen Materialien zur Untersuchung, welche durch starkes Trocknen oder durch einen Röstprozess tief gebräunt und so schwer direkt zu untersuchen sind. Man entfärbt diese Gewebe am besten (nach Rosen) durch ein kurzes Aufkochen mit 15% Natronlauge. Hierbei nimmt die Flüssigkeit einen grossen Teil der braunen Farbe an und wird nach erfolgtem Absetzen vorsichtig abgegossen. Dem bei der Abkochung sich bildenden Schaum ist häufig besondere Aufmerksamkeit zu widmen, da sich in ihm (wie wir ganz besonders bei der Untersuchung der Cerealien sehen werden) manchmal bestimmte Fragmente des Pulvers vorzugsweise einfinden, welche bei der Untersuchung der mikroskopischen Präparate nur ganz vereinzelt konstatiert werden können.

Enthalten solche gebräunten Materialien Stärkekörner, deren genaue Struktur wichtig ist, so kommt man, falls die Körner nicht schon verquollen sind, häufig so zum Ziel, dass man einen Teil des Untersuchungsmaterials einige Tage lang mit starkem Ammoniak extrahiert und dann in einem frischen Tropfen desselben Reagenz untersucht (Rosen).

Führt das Pulver sehr reichlich Stärke, und kommt es uns darauf an, Zellelemente nachzuweisen, welche charakteristisch sind, sich aber in der Masse nur spärlich vorfinden, häufig auch durch die allzu reichlichen Stärkekörner verdeckt werden, so kann man zwei verschiedene Methoden befolgen, welche ganz besonders wichtig sind bei der Untersuchung der verschiedenen Mehlsorten, die aber auch in vielen anderen Fällen mit grossem Vorteil sich verwenden lassen (nach Wittmack).

Die eine der Methoden, welche vielfach als die Schaumprobe bezeichnet wird, besteht darin, dass eine bestimmte Menge (vielleicht 1 g) des Pulvers langsam, unter ständigem Umrühren in Wasser (vielleicht in ca. 50 g) stark erwärmt, am besten bis zum Kochen erwärmt wird. In dem sich hierbei bildenden Schaum finden sich nun Haare, Kleienteilchen, Zellfragmente etc. in grosser Menge vor, während die verquollenen Stärkekörner einen Bodensatz bilden.

Die im Schaume enthaltenen Partikelchen lassen sich sehr leicht direkt im Wasser oder in Quellungsmitteln untersuchen. Häufig empfiehlt es sich aber, gewisse Mengen des Schaums auf einem Objektträger zu sammeln, nach erfolgter Austrocknung Nelkenöl zuzusetzen und in diesem stark lichtbrechenden Medium die Schauminhaltsbestandteile zu untersuchen.

Bei der zweiten Methode, der „Bodensatzprobe", werden am besten (nach Schimper) 2 g des Pulvers unter ständigem Umrühren in 100 g 2prozentiger Salzsäure 10 Minuten lang gekocht. Darauf lässt man absitzen, giesst vorsichtig ab und untersucht in der soeben angegebenen Weise den gebildeten Bodensatz. In ihm finden wir fast alle Zellfragmente und Inhaltsbestandteile des Pulvers vor, welche nach Zerstörung der Stärkekörner übrig geblieben sind.

Viel schwieriger als die bisher behandelten sind solche Untersuchungen von Pulvern, welche absolut unbekannt sind und von deren Inhaltsbestandteilen man sich höchstens durch Geruch und Geschmack ein anfängliches Urteil zu bilden vermag. Solche Untersuchungen kann nur derjenige zu sicherem Schlusse bringen, welcher mit dem Gebrauche des Mikroskops vollständig vertraut ist und den Bau des Pflanzenkörpers genau kennt.

Es muss zunächst festgestellt werden, von welchem Pflanzenteil ein derartiges Pulver abstammt. Hier kommt es nun darauf an, die Präparate genau zu durchmustern und sich von seiner Erfahrung leiten zu lassen. Ein Anfänger wird nie zu sicheren Ergebnissen gelangen.

Brauchbare Winke dürften folgende sein[1]):

1. Enthält das Präparat sehr viele Zellinhaltsbestandteile, Stärke, Eiweiss, fettes Öl, daneben vereinzelte Steinzellen oder Bastfasern, dagegen weder Chlorophyllzellen noch zahlreiche Gefässe, so haben wir es zweifellos mit einem Samen zu thun, der entweder eine kräftige Samenschale oder eine starke Fruchtschicht besitzt.

2. Besteht das Präparat nur aus dünnwandigen Zellen mit den eben angeführten Inhaltsstoffen, fehlen also alle sklerotischen Elemente und Gefässe, so liegt sicher ein Mehl vor, welches aus geschälten Samen gewonnen wurde.

---

1) Ich übergehe hier absichtlich die Mehle, welche aus den Körnern der Gramineen gewonnen werden. Die Kenntnis derselben setze ich als bekannt voraus. Das Notwendigste darüber wird weiter hinten gegeben werden.

3. Finden wir das Pulver zusammengesetzt aus zahlreichen grünen, oder grünlich-braunen[1]), dünnwandigen, brüchigen Zellen, zwischen denen sich vereinzelte Gefässfragmente, Bastfasern, reichliche Epidermisfetzen, häufig auch Haare oder Haarfragmente, nur wenig Inhaltsstoffe vorfinden, und fehlen normale Steinzellen vollständig, so dürfte kaum ein Zweifel bestehen, dass wir es mit einem **Blattpulver** zu thun haben.

4. Wenn sich in den Präparaten zahlreiche Inhaltsbestandteile, besonders Stärke und Krystalle, seltener Ölzellen vorfinden, daneben aber auch reichlich Bastfasern oder Steinzellen oder auch beide Elemente, nie aber Gefässe, so dürfte mit Sicherheit auf ein **Rindenpulver** geschlossen werden.

5. Enthält das Untersuchungsmaterial reichlich Inhaltsbestandteile, keine oder wenige Steinzellen, keine oder spärliche Bastfasern, dagegen oft ansehnliche Mengen von Gefässbruchstücken, so dürfte mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ein von einer **Wurzel** oder einem **Rhizom** gewonnenes Pulver vorliegen.

Während normalerweise Mehle von Samen, Früchten, Blättern und Rinden gewöhnlich verhältnismässig rasch auf ihre Zugehörigkeit diagnosticiert werden können, ist es häufig sehr schwierig, mit Sicherheit festzustellen, ob ein Pulver von einer Wurzel, einem Rhizom oder aber von einem Stengel gewonnen worden ist.

Schwierig ist dies nicht für die verhältnismässig geringe Anzahl der bekannten menschlichen Nahrungs- und Genussmittel, wohl aber für solche Pflanzenteile, welche zu Fälschungen Verwendung finden. Glücklicherweise ist deren Zahl nur eine verhältnismässig beschränkte; denn für den Fälscher kommt es nicht nur darauf an, Surrogate zu finden, welche den gebräuchlichen Nahrungs- und Genussmitteln, resp. deren Pulvern gleichen, sondern auch solche, die reichlich und billig zu beschaffen sind und so das „Geschäft“ lohnen. Die Verfälschungen, welche häufiger angewendet werden, sind in den ausführlicheren Lehrbüchern sämtlich angegeben und auch dort auf ihre Bestandteile genau charakterisiert. Es dürfte also nicht schwer fallen, bei einiger Übung dieselben rasch herauszufinden. Neue Fälschungsarten kommen aus den soeben erörterten Gründen verhältnismässig nur selten vor. An die Unter-

---

1) Reichlich gerbstoffführende Pflanzenteile nehmen beim Trocknen häufig eine tiefbraune Farbe an, so dass manchmal das vertrocknete Chlorophyll kaum noch nachzuweisen ist.

suchung solcher Fälle wird natürlich nur derjenige gehen können, welcher vollständige mikroskopische Fertigkeit und ausgedehnte allgemein-botanische Kenntnisse besitzt.

IV. Ausführung.

A. Untersuchung der wichtigsten Mehlsorten.

Jeder, der einen anatomisch-botanischen Kursus durchgemacht hat, kennt den allgemeinen Bau der Gramineenkörner, von welchen die meisten und die wichtigsten Mehlsorten abstammen. Er weiss, dass das Gramineenkorn eine Caryopse darstellt, d. h. eine Frucht ist, bei welcher Fruchtschicht und Samenschale mehr oder weniger fest mit einander verwachsen sind. Er hat ferner gesehen, dass die Formen der Stärkekörner bei den verschiedenen Gramineen wechselnde sind, dass man danach 3 Gruppen aufstellen kann, zu deren ersterer Weizen, Roggen und Gerste gehören, während zu der zweiten der Mais, zu der dritten Reis und Hafer zu rechnen sind. Von allen diesen Gramineenstärkekörnern lassen sich die übrigen Mehle, die von der Kartoffel, aus den Samen der Hülsenfrüchtler, aus Scitamineenknollen (Arrowroot), Palmen etc. gewonnen werden, mikroskopisch meist sehr leicht unterscheiden.

Im allgemeinen genügt also schon die Form, event. auch das Grössenverhältnis der Stärkekörner, um Mehle rasch erkennen zu können. Wo jedoch dies nicht der Fall ist, wie z. B. bei der in der Praxis sehr wichtigen Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl etc., besonders aber bei der Feststellung event. vorgekommener Mischungen nahestehender Mehlsorten, müssen eingehende Untersuchungen angestellt werden, welche nicht nur die Stärkekörner, sondern ganz besonders die ihnen beigemischten, der Frucht- und Samenschale entstammenden Zellfragmente berücksichtigen.

Um diese Verhältnisse vollständig klarzulegen, soll der Bau des Weizenkorns genau beschrieben werden.

a. Bau des Weizenkorns.

Das Korn besitzt eine mehr oder weniger elliptische oder elliptisch-eiförmige Gestalt. Bei genauerem Betrachten bemerkt man, dass die beiden Enden des Korns nicht gleich gebaut sind, sondern dass das eine spitzer, das andere mehr oder weniger abgerundet ist. An diesem abgerundeten Ende liegt im Innern des Korns seitlich der sehr kleine Embryo; das andere Ende trägt ein oberflächliches, deutlich wahrnehmbares Haarbüschel.

Auf einem mikroskopischen Schnitt durch das Korn müssen wir beobachten können (vergl. Abb. 80):

1. die Fruchtschale oder Fruchtschicht,
2. die Samenschale oder besser Samenhaut und
3. das Nährgewebe des Samens, event. auch noch den sehr kleinen Embryo.

Die Fruchtschicht setzt sich aus dreierlei verschiedenen Zellarten zusammen.

Von aussen angefangen finden wir zunächst 3—4 Lagen von Zellen, welche ganz oder fast vollständig gleichgebaut sind, wo also die äusserste Schicht, die Epidermis, sich nicht von dem Innengewebe unterscheidet. Die Haare des Weizenkorns (Abb. 81), welche der Fruchtschicht aufsitzen, erreichen (nach Wittmack) eine Länge von 120—742 μ. Sie sind einzellig und besitzen eine sehr stark verdickte Wandung, welche dicker ist als das äusserst enge Lumen. Alle Zellen der Aussenschicht sind ziemlich stark verdickt, sehr reichlich getüpfelt, langgestreckt und verlaufen der Länge nach über das Korn, d. h. ihr Verlaufen ist parallel zur Längsachse des Korns. Ihre Querwände sind quer oder schief gestellt, stets aber ganz unregelmässig verteilt. Sie werden Längszellen genannt (Abb. 80, a und b). Darauf folgt nach innen eine einzige Schicht von Zellen, die im allgemeinen in ihrer Form den Längszellen gleichen, die aber quer um das Korn herum, d. h. senkrecht zu der Längsachse desselben verlaufen und deshalb Querzellen genannt werden. Sie lassen sich dadurch von den Längszellen unterscheiden, dass sie fast durchweg länger, dafür auch schmäler sind als jene, ferner auch dadurch, dass bei ihnen die Querwände nicht unregelmässig zerstreut liegen, sondern sich zu mehr oder weniger deutlichen, natürlich sehr unregelmässigen Linien ordnen lassen (Abb. 81, c).

Auf die Querzellen nach innen folgt die Innenepidermis der Fruchtschicht, am reifen Korn aus den sog. Schlauchzellen bestehend. Diese Schicht bildet nämlich nicht eine zusammenhängende Zellfläche, sondern sie besteht aus mehr oder weniger locker verbundenen, langgestreckten, unregelmässig verbogenen und dadurch weite Lücken bietenden, ziemlich dickwandigen, aber ungetüpfelten Zellen (*d*).

Die nun nach innen folgende Samenhaut ist beim reifen Korn sehr dünn und zart, da sie durchweg aus sehr stark zerdrückten Zellen besteht. Sie setzt sich aus zwei sehr verschiedenen Zellpartien zusammen, einer äusseren, braungefärbten Haut und einer inneren ungefärbten. Beide sind auf einem Querschnitt durch das Korn selbst nach Behandlung mit quellenden Reagenzien nur als braune, resp. hyaline Streifen unterhalb der Fruchtschicht wahrzunehmen, lassen jedoch auf Längs-, resp. Oberflächenschnitten ihre zellige Struktur leicht erkennen. Da sie jedoch von keiner Bedeutung für das Erkennen des Weizenkorns sind, sollen sie nicht weiter besprochen werden (*e*, *f*).

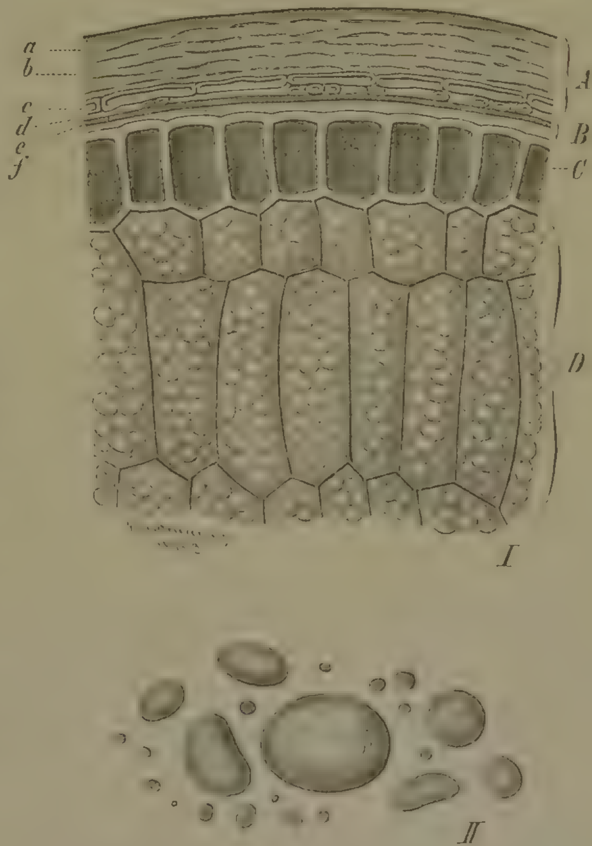


Abb. 80. Weizen. — I. Vergr. 150. Querschnitt durch die Frucht. *A* Fruchtschale: *a* Epidermis; *b* Längszellenschicht; *c* Querzellenschicht; *d* Schlauchzellenschicht. *B* Samenschale: *e* braune Schicht; *f* hyaline Schicht. *C* Kleberschicht. *D* Nährgewebe. — II. Vergr. 500. Stärkekörner, den charakteristischen Unterschied zwischen Gross- und Kleinkörnern zeigend.

Unter der Samenhaut beginnt nun der Körper des Nährgewebes. Dasselbe wird an seiner ganzen Peripherie umzogen von einer eigenartigen Schicht verhältnismässig dickwandiger, nicht

ganz, aber annähernd gleichgrosser und gleichgeformter, auf dem Querschnitt mehr oder weniger quadratischer, auf dem Flächenschnitt rundlich-polygonaler Zellen, welche mit sehr kleinen Kleberkörnern (Proteinkörnern) angefüllt sind. Diese Schicht wird deshalb die Kleberschicht genannt (Abb. 80, *C*).

Nach innen folgt nun die Hauptmasse des Korns, ein dünnwandiges, unregelmässig grosszelliges, dicht mit der charakteristischen Stärke des Weizens erfülltes Gewebe, der Stärkekörper (*D*). Den hierin liegenden kleinen Embryo, welcher Öl enthält und deshalb vor der Mehlbereitung meist sorgfältig entfernt wird, können wir bei unserer Betrachtung übergehen, da sich Teile von ihm nur äusserst selten im Mehl finden. —

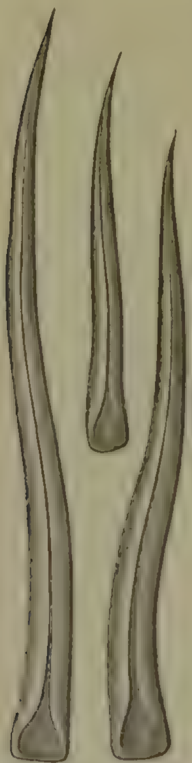


Abb. 81. Haare der Weizenfrucht. Vergr. 350.

Was für Bestandteile werden wir also demnach in einem Weizenmehl erwarten dürfen?

1. In der Hauptmenge Stärke (Abb. 80, II).

Charakteristisch für die Stärke des Weizens (wie auch für Roggen und Gerste) ist die ausserordentliche Verschiedenheit in der Grösse der einzelnen rundlichen, diskusförmigen Stärkekörner, welche man ganz zweckmässig in Gross- und Kleinkörner scheiden kann. Die Kleinkörner lassen auch bei starken Vergrösserungen kaum jemals eine Schichtung erkennen. Die Grosskörner dagegen sind manchmal durch eine ausserordentlich feine Schichtung ausgezeichnet, welche aber nicht an jedem Korn konstatiert werden kann. Sie erreichen nach Wittmack eine Grösse von 28—39, sehr selten nur bis 40 μ im Durchmesser. Der Kern lässt sich meist nur als feinstes Pünktchen erkennen, sehr selten als ein winziges Kreuzchen oder Sternchen.

2. Spärlicher, häufig sogar sehr spärlich Kleber, der manchmal noch in den Kleberzellen oder wenigstens Bruchstücken derselben enthalten ist, sich aber im Mehl nur schwer nachweisen lässt.

3. Kleienteile, d. h. Bestandteile der Fruchtschicht, und die derselben aufsitzenden sehr stark verdickten Haare. Wir müssen allerdings bedenken, dass die feinen Mehle sehr vorsichtig ent-

hülst, geschält werden, so dass also in einem solchen Mehl sich nur Spuren von Kleie und nur verhältnismässig wenige Bruchstücke von Haaren finden werden. Auf der anderen Seite ist es aber auch klar, dass solche feinen und teuren Mehle kaum jemals gefälscht oder zur Fälschung verwendet werden. Hierzu werden durchweg minderwertige Mehlsorten benutzt, welche genügende Kleienteilchen enthalten, um daran die Abstammung feststellen zu können. Denn wir werden gleich erkennen, dass gerade die Kleienteilchen in vielen Fällen fast die einzigen Hilfsmittel sind, um Mehlfälschungen festzustellen. Wir werden auch erkennen, wie man aus Mehlen grössere Mengen von Kleie ohne jede Mühe für die mikroskopische Untersuchung zu sammeln vermag (vergl p. 344 ff.).

b. Zell- und Zellinhaltsbestandteile des Roggenkorns, verglichen mit denjenigen des Weizens.

In jeder Hinsicht ist der Bau des Roggenkorns demjenigen des Weizens sehr ähnlich. Es waren sehr eingehende Untersuchungen notwendig, um wirklich greifbare, konstante Unterschiede zwischen dem Mehl des Weizens und dem des Roggens festzustellen, wie wir sie hauptsächlich Wittmack[1]) verdanken. Und diese Feststellung war für die Praxis sehr notwendig; denn eine der häufigsten Fälschungen ist diejenige, dass entweder dem Weizen Roggen oder dem Roggen Weizen zugesetzt wird, je nachdem das eine oder das andere Getreide höher im Preise steht.

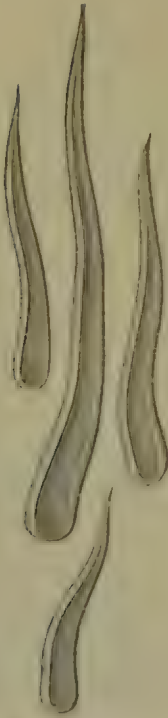
Die Längszellen der Fruchtschicht sind beim Roggen viel weniger verdickt und dementsprechend auch viel schwächer getüpfelt als beim Weizen.

Die Querzellen sind bedeutend kürzer. Sie besitzen im allgemeinen eine dünnere und nur sehr schwach getüpfelte Membran, während die Querwände auffallend stark verdickt sind; beim Weizen finden wir gerade das umgekehrte Verhalten.

Schlauchzellen, sowie Samenhaut sind bei Weizen und Roggen annähernd gleich gebaut, ergeben wenigstens keine brauchbaren Unterschiede.

Sehr wichtig ist dagegen die Verschiedenheit im Verhalten der stets im Mehle sich findenden Haare, resp. Haarfragmente.

1) Wittmack: Anleitung zur Erkennung organischer und unorganischer Beimengungen im Roggen- und Weizenmehl. — Leipzig (Moritz Schäfer).


Abb. 82. Haare der Roggenfrucht. Vergr. 350.

Wie beim Weizen sind auch beim Roggen die Haare einzellig, aber hier sind die Haare lange nicht so stark verdickt. Während wir beim Weizen durchweg Haare finden, deren Wandung das Lumen an Dicke mehr oder weniger bedeutend übertrifft, ist beim Roggen gerade der umgekehrte Fall zu beobachten. Hier ist fast durchweg ein breites, von der Basis bis in die Nähe der Spitze reichendes Lumen vorhanden, welches die Wandung an Breite übertrifft (Abb. 82).

Aber auch die Stärkekörner selbst zeigen charakteristische Verschiedenheiten, welche allerdings nicht so schlagend sind, wie die bisher angeführten.

Wir sahen, dass die Grosskörner beim Weizen höchstens 28—39, selten 40 μ gross waren. Beim Roggen dagegen betragen die Grosskörner meist etwa 40—52 μ, sind also nicht unbedeutend grösser als die des Weizens.

Während ferner die Grosskörner bei dem Weizen meist nur einen winzigen, punktförmigen Kern besitzen, ist derselbe beim Roggen ziemlich häufig in der Form eines Dreiecks, eines Kreuzes oder Sterns ausgebildet.

c. Zell- und Inhaltsbestandteile des Gerstenkorns, verglichen mit denjenigen des Weizens und Roggens.

Wie oben schon hervorgehoben wurde, stimmt das Gerstenkorn mit demjenigen von Weizen und Roggen im allgemeinen anatomischen Bau und in der Gestaltung der Stärkekörner sehr überein. Und doch ist die Feststellung von Gerstenmehl sehr leicht, und selbst Beimischungen desselben zu Weizen- und Roggenmehl lassen sich, wie wir unten sehen werden, mit Leichtigkeit konstatieren.

Schon eine makroskopische Betrachtung der drei verschiedenen Getreidesorten, von denen die Gerste in Deutschland allerdings nur selten in Frage kommt, zeigt, dass das Gerstenkorn weit von den anderen abweicht. Hier ist nämlich die Caryopse fest mit der harten Spelze verwachsen, und auf einem Querschnitt durch das Korn finden

wir die Fruchtschicht fest umhüllt von dem starren Gewebe der Spelze. Diese wird nun zwar vor dem Mahlen des Getreides natürlich mehr oder weniger sorgfältig entfernt, aber wir finden selbst in den feinsten Gerstenmehlen Bruchstücke derselben, gerade so wie wir immer Haare und Kleienpartikelchen selbst in dem feinsten Weizen- und Roggenmehl konstatieren können.

Die Spelze ist auch ausserordentlich charakteristisch gebaut. Die Epidermis (Abb. 83, I.) derselben besteht aus längsverlaufenden Zellverbänden, deren Zellwände sehr stark verdickt und durchweg wellenförmig hin und her gebogen sind. Auffallend ist ferner, das die Epidermis nicht, wie es gewöhnlich der Fall ist, aus einer einzigen Sorte von Zellen besteht, sondern dass in den Längsreihen stets kürzere und längere Zellen mit einander abwechseln. Auf eine längere (d. h. etwa 3—4 mal längere als breite) Zelle folgt in der Längsreihe z. B. eine Zelle, die höchstens so lang wie breit ist, dann folgt wieder eine lange Zelle, dann 2—3 ausserordentlich kurze, die nur winzige Lumina besitzen (*b*), dann wieder eine lange u. s. w. Manche dieser kurzen Zellen sind oberflächlich zu sehr niedrigen Papillen ausgezogen (*c*).

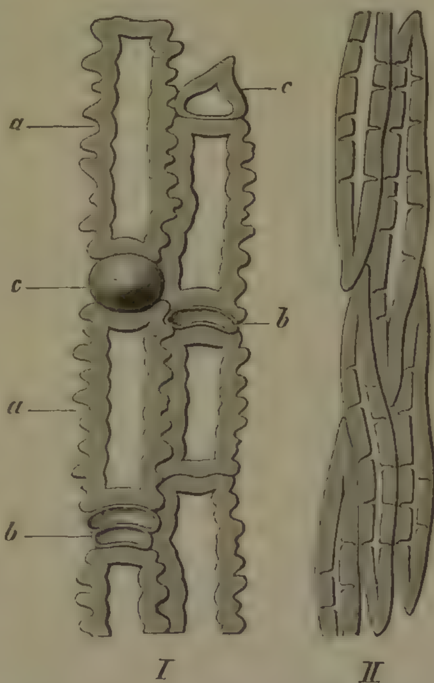


Abb. 83. Gerstenspelze. Vergr. 350. — I. Epidermis in der Oberflächenansicht: *a* Langzellen; *b* Kurzzellen; *c* Papillenhaare. — II. Faserzellen.

Unter dieser Epidermis der Spelze liegt ein Mantel dickwandiger, von zahlreichen, starken Tüpfelkanälen durchbrochener Bastfasern (Abb. 83, II), die sich im Gerstenmehl wie die Epidermiszellen sehr charakteristisch bemerkbar machen.

Die inneren Zellpartien der Spelze, welche zum grössten Teil aus Parenchym bestehen, haben für das Erkennen des Gerstenmehls keine Bedeutung, sollen deshalb hier übergangen werden.

Die Fruchtschicht der Gerste enthält lange nicht die charakteristischen Zellelemente, welche wir bei Weizen und Roggen kennen gelernt haben. Es ist dies ja auch ganz natürlich. Die Frucht-

schicht hat hier nicht die mechanische Bedeutung für das Nährgewebe des Kornes wie bei jenen, da ja bei der Gerste schon ein sehr wirksamer Schutz durch die harte Spelze ausgeübt wird. Infolgedessen sind die Längs- und Querzellen der Fruchtschicht, die bei der Gerste ähnlich wie bei Weizen und Roggen sich vorfinden, durchweg sehr dünnwandig und ungetüpfelt. Auch die Haare, welche von der Fruchtschicht erzeugt werden, die also in dem Mantel der Spelze eingepresst liegen, sind grosslumig und dünnwandig. Schlauchzellen sind ähnlich entwickelt wie bei Weizen und Roggen, aber im Mehl ohne diagnostischen Wert, geradeso wie die äusserst dünne und farblose Samenhaut.

Die Kleberzellen, welche bei Weizen und Roggen in einer einzelligen Schicht den Stärkekörper umhüllen, treten hier in einer dicken Schicht von 3—4 Zellreihen auf; doch sind die Kleberpartikelchen zum Erkennen des Gerstenmehles nicht geeignet.

Wie bei Weizen und Roggen unterscheiden wir auch bei der Gerste Gross- und Kleinkörner der in der Form sehr identischen Stärke. Die Stärkekörner zeigen häufig auch eine Kernbildung, die sehr an die des Roggens erinnert. Es ist jedoch festzuhalten, dass die Gerste die kleinsten Stärkekörner der drei bisher besprochenen Getreidearten besitzt, d. h. dass die Grosskörner höchstens 21—26 μ gross werden.

d. Maismehl.



Abb. 84. Stärkekörner des Mais. Vergr. 400.

Während es bei den bisher behandelten Mehlsorten notwendig war, zur sicheren Konstatierung die Kleienteilchen ins Auge zu fassen, ist dies bei den nun folgenden nicht oder nur in wenigen Fällen von Wichtigkeit. Ihre Stärkekörner besitzen fast immer eine so charakteristische Form, dass Verwechselungen für den geübten Mikroskopiker ausgeschlossen sind.

Der Mais besitzt sehr kleine, aber in der Grösse stark wechselnde Stärkekörner, deren grösste nur sehr selten 30 μ überschreiten, während ihr Durchmesser meist nur 8—22 μ beträgt (Abb. 84). Die grösseren Stärkekörner sind gewöhnlich 5—6 eckig,

selten mehr oder weniger kugelig, und zeigen stets einen deutlichen, hellen, oft unregelmässig ausgezackten Kern. Die kleinen Körner sind dagegen meist rundlich, lassen auch, besonders bei den allerkleinsten, nie einen Kern erkennen.

Die Stärkekörner des Mais sind nie zu den sogenannten zusammengesetzten Körnern vereinigt, sondern jedes bildet einen selbständigen Körper für sich. Ihre Kantigkeit lässt sich darauf zurückführen, dass besonders in den äusseren Partien des Maiskorns die Stärkekörnchen ausserordentlich dicht gedrängt liegen und sich so gegenseitig abplatten.

e. Hafermehl (Abb. 85).

Beim Hafer (und, wie wir gleich sehen werden, auch beim Reis) finden wir sogenannte zusammengesetzte Stärkekörner (II), d. h. die sehr grossen, die Endospermzellen erfüllenden Stärkekörner erweisen sich zusammengesetzt aus mehr oder weniger zahlreichen, kleinen, dicht zusammengepressten Körnchen. Diese letzteren sind demnach fast durchweg vieleckig-scharfkantig. Sie lassen auch nie einen deutlichen Kern oder eine Schichtung erkennen. Im Mehl zeigen sich stets noch zahlreiche zusammengesetzte Körner, daneben aber auch sehr zahlreiche Einzelkörnchen, welche von dem Zerfall jener herrühren. Die zusammengesetzten Körner erreichen etwa die Grösse der Grosskörner des Weizens, die Einzelkörnchen besitzen 3—7, meist etwa 5 μ Durchmesser.

In allen Hafermehlen finden wir die ausserordentlich grossen Haare der Fruchthaut oder wenigstens Bruchstücke derselben. Diese Haare werden bis über 2 mm lang, sind einzellig, scharf zugespitzt, besitzen eine stark verdickte Wand und einen Inhaltskanal von sehr gleichbleibender Weite. Nur sehr selten einmal wird man nach den charakteristischen Elementen der Spelze zu suchen haben, sehr langen Bastfasern und langgestreckten Epidermiszellen mit dicken, auffallend stark wellig verbogenen Wänden (I, *a, b*). In den allermeisten Fällen dürfte die Form der Stärkekörner und die Gestalt der Haare zum sicheren Erkennen genügen.

f. Reismehl.

Wie eben schon hervorgehoben wurde, besitzen die Stärkekörner des Reis ganz denselben Bau wie die des Hafers: wir finden ebenfalls zusammengesetzte Körner, deren zahlreiche Einzelkörnchen

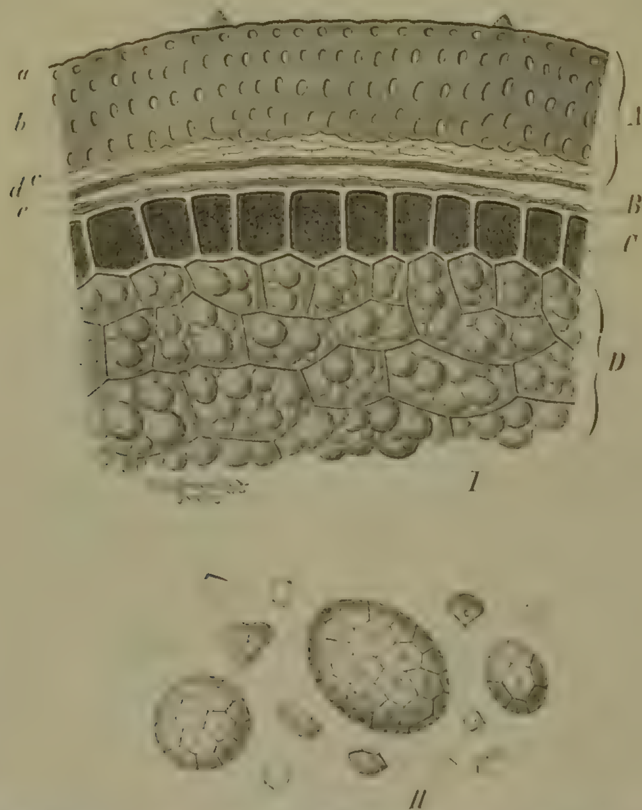


Abb. 85. Hafer. — I. Vergr. 150. Querschnitt durch die Frucht (*B*, *C*, *D*) samt der einschliessenden Spelze (*A*): *a* Epidermis; *b* Faserschicht; *c* Parenchymschicht; *d* innere, stark zusammengedrückte Epidermis der Spelze *A*. *B* Frucht- und Samenhaut, welche vollständig zerdrückt sind, so dass auf dem Querschnitt Zellen nicht zu erkennen sind, auf ihrer Oberfläche Haare tragend *e*. *C* Kleberschicht. *D* Nährgewebe. — II. Vergr. 500. Zusammengesetzte Stärkekörner und durch den Zerfall hervorgegangene Einzelkörnchen.

scharf vieleckig sind. Diese letzteren lassen häufig einen winzigen hellen Kernfleck erkennen.

Im Mehl sind die zusammengesetzten Körner so gut wie nie erhalten geblieben, d. h. sie zerfallen hier also viel leichter in ihre Einzelkörnchen wie bei dem Hafer. Dagegen ist (wie Schimper

sehr richtig hervorgehoben hat) charakteristisch für das Reismehl, dass man darin stets grössere, unregelmässige Klumpen der schwach zusammenhängenden, man möchte fast sagen schwach verklebten Einzelkörnchen antrifft, die sich im Hafer niemals bilden.

Ausserordentlich charakteristisch sind die Zellelemente der Reisspelze, welche im Reismehl stets angetroffen werden, deren Aufsuchen jedoch nur dann nötig sein dürfte, wenn es sich um eine eventuelle Verwechslung mit Hafermehl handeln kann. Die Haare der Reisspelze sind höchstens einen halben mm lang und spitzen sich sehr rasch scharf zu. Die Wand ist sehr stark verdickt, doch

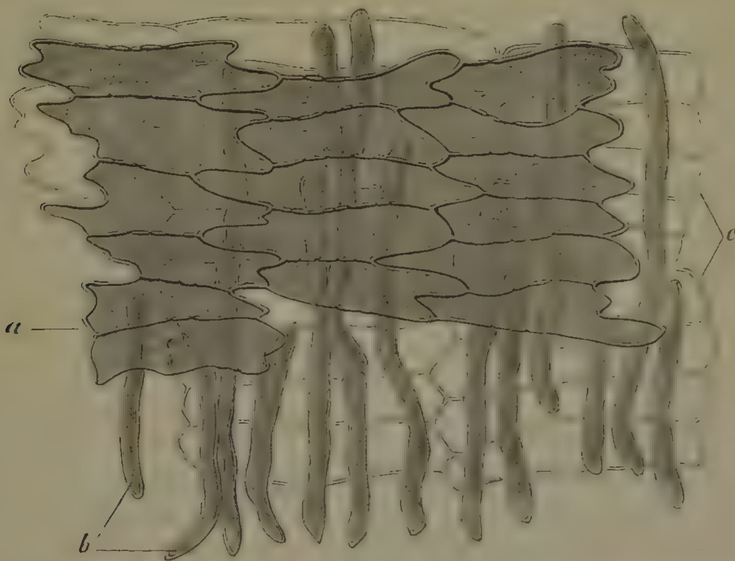


Abb. 86. Silberhaut des Reis. Vergr. ca. 250. — *a* Parenchym der Fruchthaut; *b* Schlauchzellenschicht; *c* Samenhaut.

lässt sich in der unteren Hälfte ein deutliches, mehr oder weniger dreieckiges Lumen erkennen, während in der oberen Hälfte ein Lumen völlig fehlt. Gänzlich abweichend vom Hafer ist auch die Form der Spelzenepidermis beim Reis. Diese besteht aus im Umriss etwa viereckigen (also nicht langgestreckten), sehr dickwandigen, grossen Zellen, deren Wände nach allen Seiten hin ausgezackte, scharfkantige Fortsätze entsenden (d. h. die Zellen sind durch diese bei Epidermiszellen häufig vorkommenden, starken Wellungen fest in einander verkeilt). Unter der Spelzenepidermis liegen endlich geradeso wie beim Hafer lange Bastfasern, welche aber nichts Charakteristisches besitzen.

Sehr oft findet man im Reismehl auch die sogenannte Silberhaut (Abb. 86), d. h. die Frucht- und Samenschalenschicht, welche aus einem sehr zarten, von stark zusammengedrückten, dünnwandigen Zellen gebildeten, weissglänzenden Häutchen besteht. Bei genauer Untersuchung unter starker Vergrösserung erkennt man mehrere längs und quer zu einander verlaufende Zellreihen, von denen jedoch nur die Schicht der eigenartigen Schlauchzellen charakteristisch hervortritt. Diese Silberhaut dürfte nur selten zur Charakteristik des Mehles heranzuziehen sein, da ja die Stärke und die Spelzenelemente so überaus reich sind an auffallenden Zellelementen.

g. Buchweizenmehl.

Das Mehl des Buchweizens findet sich in Deutschland nur sehr selten im Handel. Meist wird der Buchweizensamen nur grob geschrotet und kommt dann als Grütze zur Verwendung. Die Stärkekörner des Mehls gleichen am meisten denjenigen von Reis und Hafer, obgleich der Buchweizen im unverletzten Samen nicht die grossen zusammengesetzten Stärkekörner wie jene führt. Die Stärkekörner sind höchstens schwach mit einander verklebt, häufig in Stäbchenform, lösen sich aber meist leicht von einander, finden sich jedoch im Mehl häufig in Klumpen zusammenhängend. Sie sind meist nur 3—10 μ gross, erreichen selten 15 μ und zeigen fast durchweg eine unregelmässig rundlich-eckige, polyedrische Gestalt. Sie besitzen meistens einen ziemlich deutlichen centralen Kern und schwache Andeutung von Schichtung. Ausser diesen polyedrischen Körnern sind in Buchweizenmehl stets noch zahlreiche rundliche Körner vertreten, welche 15—20 μ Durchmesser erreichen; endlich kommen auch, allerdings nicht sehr häufig, sehr charakteristische wurstförmige oder spindelförmige Stärkekörner vor, welche in anderen Mehlen wohl stets fehlen.

h. Kartoffelmehl (Abb. 87).

Die Stärkekörner der Kartoffel sind sehr charakteristisch, wenn auch in Form und Grösse sehr wechselnd. Die grösseren Körner besitzen meist eine mehr oder weniger eiförmige Gestalt; ihr Längsdurchmesser erreicht häufig bis 120 μ Länge. Stets sind sie

sehr deutlich geschichtet, und zwar besitzen sie einen stark excentrischen Kern, um den die Schichtungen herumlaufen. Der Kern wird gewöhnlich als feines, helles Pünktchen erkannt, selten nur ist er durch feine Spaltenbildung ausgezeichnet. Die kleineren Körner sind mehr oder weniger kugelig oder oval, lassen oft einen im Centrum liegenden, undeutlichen Kern erkennen oder sind häufig ganz ungeschichtet. Selten finden wir Kleinkörner, die aus 2 bis 3 Einzelkörnchen zusammengesetzt sind. Dieselben sind jedoch für die Erkennung der Kartoffelstärke ohne jeden Belang.



Abb. 87. Kartoffelstärke. Vergr. ca. 300.

i. Mehl der Leguminosen (Hülsenfrüchtler).

Die nun zu besprechenden Mehle (von Erbse, Linse, Bohne) sind einander ganz ausserordentlich ähnlich, so dass eine Unterscheidung derselben hier zu weit führen würde. Hierzu sind die ausführlicheren Lehrbücher heranzuziehen; doch muss hervorgehoben werden, dass eine sichere Feststellung stets auf ausserordentliche Schwierigkeiten stösst, da hierfür allein die Bruchstücke der Samenschale entscheidend sind.

Das Mehl der Leguminosen im allgemeinen lässt sich unter dem Mikroskop mit grösster Leichtigkeit erkennen und ist mit keinem anderen Mehl zu verwechseln.

Selbst der Anfänger weiss aus dem botanisch-mikroskopischen Kursus, dass bei den Hülsenfrüchtlern die Zellen der Cotyledonen nicht nur mit Stärke, sondern auch mit Eiweiss (Aleuron) erfüllt sind. Diese Zellen sind verhältnismässig sehr dickwandig, und zwischen den Zellen treten deutliche, mit Luft erfüllte Intercellularen auf, was deshalb hervorgehoben sein soll, weil man im Leguminosenmehl fast stets noch ganze oder nur wenig verletzte Zellen findet, die mit den Inhaltsbestandteilen erfüllt sind (Abb. 88, I).

Die Leguminosenstärke, welche weitaus den Hauptbestandteil

des Mehles ausmacht, besteht aus sehr auffallenden Körnern, die sich auf den ersten Blick von allen bisher besprochenen unterscheiden. Sie sind meist von bohnen- oder nierenförmiger, seltener mehr oder weniger kugeliger Gestalt (Abb. 88, II), deutlich centrisch geschichtet, und (beim Quellen in Wasser) von einer mehr oder weniger breiten, infolge des Luftgehaltes unter dem Mikroskop dunkel erscheinenden, unregelmässig nach allen Seiten ausgezackten Spalte durchzogen. Infolgedessen sehen häufig die Körner mehr oder weniger „gesprungen" aus. Die Grösse der Körner schwankt natürlich auch innerhalb gewisser Grenzen, man kann jedoch nie von eigentlichen Kleinkörnern sprechen, die einen ausgesprochenen Gegensatz gegen die grösseren Körner bilden Die grössten Körner der Leguminosen dürften nicht über 70, die kleinsten nicht viel unter 20 μ betragen.



Abb. 88. Erbse. Vergr. 350. — I. Querschnitt aus dem Nährgewebe, die derbwandigen, grosse Intercellularen führenden Zellen zeigend, welche mit Stärke und Aleuron erfüllt sind. — II. Stärkekörner.

Untersucht man ein Leguminosenmehl in Wasser (wie man ja normalerweise jedes Mehl, bevor es unter das Mikroskop gelangt, behandelt), so findet man zwischen den Stärkekörnern, häufig auch denselben anhängend, unregelmässige, grössere oder kleinere Klumpen, welche, wie die Jodreaktion zeigt, nicht aus Stärke, sondern (Gelbfärbung) aus dem Eiweiss der Zellen besteht. Nur verhältnismässig selten beobachtet man in dem in Wasser liegenden Präparat noch die kleinen Aleuronkörner, da dieselben sehr rasch zersetzt werden. Die Klumpen selbst sind Protoplasmareste, erfüllt von den desorganisierten Aleuronkörnern.

k. Arrowroot-Mehl.

Man versteht unter „Arrowroot" eine ganze Menge von verschiedenen Mehlsorten, welche hauptsächlich den stärkereichen Rhizomen mehrerer tropischer Scitamineen entstammen, so z. B. *Maranta arundinacea* (Abb. 89), *Canna indica* etc. Allen diesen Mehlen ist gemeinsam, dass sie aus sehr deutlich geschichteten, mehr oder weniger eiförmigen oder unregelmässig geformten Stärkekörnern bestehen, welche einen ganz auffallend excentrischen Kern besitzen. Sie lassen sich hierdurch selbst von der Kartoffelstärke meist sehr leicht unterscheiden.

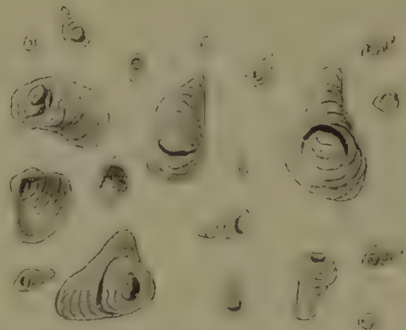


Abb. 89. Stärke von *Maranta arundinacea*. (Westindisches Arrowroot.

Bezüglich anderer Mehlsorten, welche die Tropen liefern, so derjenigen von *Dioscorea*-Arten, von *Manihot utilissima*, von *Ipomoea Batatas*, endlich derjenigen, welche aus Palmenstämmen gewonnen werden etc., sei auf die Ausführungen Möllers verwiesen. In eine „Einführung in die mikroskopische Untersuchung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel" gehören diese Untersuchungen nicht, da sie in Deutschland, resp. Mitteleuropa nur sehr selten notwendig sein werden. In solchen Fällen wird das Lehrbuch Möllers mit seinen schönen Abbildungen gute Dienste leisten.

Übungsbeispiele über Mehle.

1. Erkennung von Roggenmehl im Weizenmehl.

Der Nachweis von Roggenmehl im Weizenmehl gelingt dem Geübten meist ohne weitere Präparation. Man fertigt ein mikroskopisches Präparat an, welches nicht allzuviel Stärke enthält, so dass also die Körner nicht zu dicht gedrängt liegen. Findet man dann Stärkekörner, welche zwischen 42 und 50 μ gross sind, welche auch häufig einen kreuz- oder sternförmigen, deutlichen Kern besitzen, so ist es zweifellos, dass Roggenstärke dem Weizenmehl beigemischt wurde.

Will man diesen Nachweis mit aller Sicherheit führen, so genügt jedoch diese einfache Untersuchung noch nicht. Man wird in gleicher Weise vorgehen müssen, wie wir es im nächsten Übungsbeispiel kennen lernen werden.

2. Erkennung von Weizenmehl im Roggenmehl.

In diesem Falle geben selbstverständlich Gestalt und Grösse der Stärkekörner keine Anhaltspunkte, welche zu einem sicheren Nachweis genügend sind. Wir werden also genötigt sein, die Kleienteilchen und Haare genau zu untersuchen.

Es wäre ganz aussichtslos, diese Partikelchen des Mehls in gewöhnlichen mikroskopischen Präparaten aufsuchen zu wollen, da sie viel zu spärlich in demselben verteilt sind und auch durch die zahlreichen Stärkekörner meist fast vollständig verdeckt werden.

Man kennt jedoch mehrere Wege, welche oben (S. 326 ff.) z. T. schon genauer geschildert wurden und welche darauf hinzielen, die Stärke zu verquellen oder zu zerstören, so dass sie die Beobachtung nicht mehr stört, und vor allem die Kleienpartikelchen und Haare in grösserer Menge zu isolieren. Beginnen wir mit der Schaumprobe.

Von dem durch das Kochen gewonnenen Schaum bringt man eine bestimmte Menge in einem Tropfen Kalilauge oder Chloralhydrat auf den Objektträger, damit die verquollenen Stärkekörner möglichst vollständig aufgelöst werden. Schon mit der schwachen Vergrösserung wird man dann in dem Präparat in den meisten Fällen zahlreiche Haare und Kleienteilchen beobachten können, welche mit Leichtigkeit eine sichere Entscheidung geben.

Sollten sich, wie es bei sehr feinen Mehlen manchmal vorkommt, nur verhältnismässig wenig Haare finden, so dass ihr Aufsuchen erschwert ist, oder kommt es uns darauf an, eine grössere Anzahl der Haare zu zählen, um ein Bild von der relativen Menge der im Mehl vorhandenen zweierlei Haare und damit des Grades der Verunreinigung zu erlangen, so verfährt man, wie Schimper zuerst gezeigt hat, am besten in folgender Weise:

Man breitet etwas von dem Schaum in dünner Schicht auf dem Objektträger aus, lässt jenen vollständig eintrocknen, was durch vorsichtiges Erwärmen über einer Flamme oder auf einem Ofen sehr schnell vor sich geht, und fügt sodann einen Tropfen Nelken- oder Citronenöl hinzu. Das Präparat zeigt dann unter dem Mikroskop keine Spur mehr von den verquollenen Stärkekörnern, Eiweissflocken etc., welche ja die Hauptmasse des Schaumes bilden; ziemlich deutlich sichtbar sind dagegen die Kleienfragmente, und sehr deutlich treten die Haare hervor. Sie werden als schwarze oder graue Striche erkannt, welche von einem zarten Saume umgeben sind. Dieser zarte Saum stellt, wie eine Untersuchung mit starker Vergrösserung ergiebt, die Wand der Haare dar, während die schwarzen Striche nichts anderes sind, als die mit Luft erfüllten Lumina der Haare, die auf dem hellen Gesichtsfeld sofort in das Auge fallen müssen. Mit Hilfe dieser praktischen Methode lassen sich die Haare natürlich sehr leicht auffinden, und schon mit schwacher Vergrösserung ist der Entscheid sehr leicht, ob man es mit den Haaren des Weizens oder des Roggens zu thun hat. Denn erstere erscheinen als sehr schmale, tiefschwarze Striche, während letztere viel breiter und grauschwarz sind.

Ist es notwendig, auch die Kleienteilchen einer genauen Untersuchung zu unterwerfen, so ist es zweckmässig, Schaumteile nicht in Öl, sondern in Chloralhydrat oder Kalilauge zu untersuchen. Häufig wird man jedoch

finden, dass man mit Hilfe der Schaumprobe verhältnismässig nur wenige Kleienteilchen unter das Mikroskop erhält, und man wird deshalb genötigt sein oder es dürfte wenigstens als praktisch gelten, die zweite oben beschriebene Methode (S. 327) anzuwenden, die Bodensatzprobe.

Nachdem man die mit Salzsäure gekochte Menge hat erkalten lassen, giesst man die trübe Flüssigkeit vorsichtig ab, damit nichts von dem Bodensatz verloren geht. Letzterer besteht fast vollständig aus Kleienteilchen, Haaren und meist auch Beimengungen, die zufällig oder bei der Behandlung des Mehles in dasselbe gelangt sind, also Stückchen von Unkrautsamen, Partikelchen des Mühlsteins, eventuell auch Teilchen des Mutterkorns etc.

Wie gross der Unterschied im anatomischen Bau der Kleienteilchen zwischen Weizen und Roggen ist, geht aus der oben gegebenen speziellen Besprechung wohl deutlich genug hervor. Ich möchte jedoch nicht unterlassen, eine Tabelle zu geben, auf der der Gegensatz zwischen Weizen und Roggen recht deutlich hervortritt.[1]) Es darf nicht vergessen werden, dass eben doch die Unterscheidung dieser beiden wichtigsten Getreidearten dem Anfänger stets grosse Schwierigkeit bereitet, während sie dem Geübten meist ziemlich leicht fällt.

Unterschied im anatomischen Bau zwischen Weizen und Roggen.

Weizen.	Roggen.
1. Haare. Die Dicke der Wand ist beinahe stets, mit Ausnahme der zwiebelförmigen Basis des Haares, grösser als die Breite des Lumens oder demselben zum mindesten gleich.	1. Haare. Die Dicke der Wand ist in der Regel, mit Ausnahme der Spitze, geringer als die Breite des Lumens.
2. Die Längszellen sind dickwandig, stark getüpfelt.	2. Die Längszellen sind dünnwandig, schwach getüpfelt.
3. Die Querzellen sind meist länger als die Längszellen oder doch ebenso lang, selten kürzer.	3. Die Querzellen sind meist viel kürzer als die Längszellen, nur ausnahmsweise ebensolang oder etwas länger.
4. Die Querzellen sind dickwandig, stark getüpfelt.	4. Die Querzellen sind dünnwandig, schwach getüpfelt.
5. Die Enden der Querzellen sind dünner als die Längsseiten.	5. Die Enden der Querzellen sind dicker als die Längsseiten.
6. Die Kleberzellen sind relativ gross. Die grössten nach Wittmack 32—40 μ breit und 56—72 μ lang.	6. Die Kleberzellen sind relativ klein. Die grössten 23—40 μ breit und 40—64 μ lang.
7. Die Stärkekörner sind bis 40 μ breit, selten mit centralem Hohlraum versehen.	7. Die Stärkekörner sind bis 52 μ breit, ziemlich häufig mit centralem Hohlraum.

1) Schimper l. c. S. 12 (hauptsächlich auf Grund der Resultate Wittmacks).

Es sei endlich noch auf die interessante von Wittmack[1]) festgestellte Methode zur Unterscheidung von Weizen- und Roggenmehl eingegangen, welche sich auf die verschiedene Verkleisterungstemperatur der beiden Sorten von Stärkekörnern gründet.

Man wiegt 1 g des zu prüfenden Mehls ab, fügt langsam, unter öfterem Umrühren 50 ccm Wasser hinzu und erwärmt den Brei im Wasserbade langsam auf $62\frac{1}{2}^0$ C. (genau!). Am besten ist's, das fragliche Mehl, resp. die Mehle, in einem dünnwandigen Becherglase mittels eines Eisendrahtes in einem grösseren Becherglase voll Wasser aufzuhängen. Das grosse Becherglas setzt man auf einen Dreifuss, auf welchem ein Messingdrahtnetz liegt und erwärmt über einer Flamme. Selbstverständlich muss man öfters umrühren und man benutzt als Rührstab am zweckmässigsten ein ganz aus Glas gefertigtes, cylindrisches, sog. chemisches Thermometer, das man während der ganzen Dauer des Versuches in dem kleinen Becherglas stehen lässt, um genau die Temperatur beobachten zu können. Ist das Quecksilber im Thermometer auf 60, höchstens 61^0 C. gestiegen, so lösche man die Flamme aus; das heisse Wasser im grossen Becherglas und selbst die Wand des kleinen Becherglases geben noch so viel Hitze ab, dass das Thermometer im kleinen Glase nach einigen Minuten bis auf $62\frac{1}{2}^0$ C. (= 50^0 R.) steigt. Alsdann nehme man sofort das kleine Becherglas heraus und tauche es in kaltes Wasser oder umwickele es mit einem Tuch, das man vorher in kaltes Wasser getaucht, damit die Temperatur nicht viel höher steige, und die Probe ist nun zur mikroskopischen Untersuchung fertig.

Die Roggenstärkekörner (etwaige Klümpchen, die trotz allen Rührens beim Roggen oft sich finden, bleiben unberücksichtigt!) sind bei der Temperatur von $62\frac{1}{2}^0$ C. fast sämtlich aufgequollen, die meisten sind schon geplatzt und alle haben ihre Form, die ursprünglich linsenförmig war, zum Teil ins Unkenntliche verändert; nur einzelne sind noch ziemlich intakt geblieben. Ganz anders die Weizenstärkekörner. Diese sind zum grössten Teil noch fast ganz unverändert, sie sind noch so stark lichtbrechend wie normale Stärkekörner und zeigen deshalb unter dem Mikroskop sehr scharfe, schwarze Ränder, während die Roggenstärkekörner, selbst wenn sie ihre kreisrunde, linsenförmige Gestalt noch behalten haben, meist von weichen Umrisslinien begrenzt sind.

Einzelne Weizenstärkekörner sind allerdings auch schon stark gequollen und zeigen deutliche Schichtung, wie umgekehrt einzelne Roggenstärkekörner auch unverändert bleiben; allein das sind Ausnahmen. Im allgemeinen bietet reines Roggenmehl auf $62\frac{1}{2}^0$ C. mit Wasser erwärmt unter dem Mikroskop ein Bild von aufgesprungenen, halb verkleisterten, sackartigen, weichen Stärkekörnern, Weizenmehl dagegen von runden, meist noch wohl erhaltenen Körnern. (Noch besser erhalten sind sie, wenn man die Temperatur nur bis auf 60^0 C. steigen lässt; allein dann sind auch manche Roggenstärkekörner noch unverändert.)

Bei einem Versuch mit reinem Roggenmehl und reinem Weizenmehl wird man den Unterschied sofort wahrnehmen und dann auch bald in

1) Wittmack l. c. S. 35.

Gemengen von Roggen- und Weizenmehl die Weizenstärkekörner herausfinden. Ein Zusatz von 5% Weizenmehl Nr. 0—2 zu Roggenmehl Nr. 0 und 0/I lässt sich auf diese Weise noch sehr deutlich erkennen.

Am besten ist es, wenn man 3 Proben auf einmal untersucht: 1) notorisch reines Weizenmehl; 2) desgleichen Roggenmehl; 3) die verdächtige Probe. Man wähle dann selbstverständlich ein grösseres Becherglas und hänge die drei kleineren Bechergläser mittels Drahtschlingen hinein, eventuell lasse man sich aus Holz, Blech etc. eine Art Deckel auf das grosse Becherglas machen, in dem 3 kreisförmige Ausschnitte für die kleinen Gläser sind.

Van den Wyngaert hat eine für die Praxis sehr zweckmässige Verbesserung dieser Methode ersonnen. Anstatt des leicht zerbrechlichen Thermometers, bei dem auch das Ablesen der Temperatur von 62½° C. einige Aufmerksamkeit erfordert, hängt er ein Reagenzglas mit chemisch reiner Palmitinsäure hinein. Diese schmilzt genau bei 62° C., und man hat also nur nöthig, wenn sie zu schmelzen beginnt, die Bechergläser herauszunehmen.

Alles Gesagte bezieht sich nur auf die Grosskörner der Stärke; die Kleinkörner sind bei 62½° C. nur wenig gequollen; sie kommen aber wegen ihrer Kleinheit überhaupt nicht in Betracht.

3. Erkennung von Gerstenmehl im Weizen- oder Roggenmehl.

Da sich selbst in den feinsten Gerstenmehlen stets Bruchstücke der so ausserordentlich charakteristisch gebauten Spelze finden, ist es meist sehr leicht, nach vorhergegangener Bodensatz- oder Schaumprobe den Zusatz von Gerstenmehl zu einem der anderen Mehle festzustellen.

Es sei nochmals hervorgehoben, dass die charakteristischen Elemente der Gerstenspelze folgende sind:

1) Epidermis, bestehend aus sehr dickwandigen, in Reihen angeordneten Zellen, die man in Lang- und Kurzzellen scheiden kann. Alle diese Zellen besitzen stark zickzackartig hin und hergebogene Wände. (Bei Weizen und Roggen finden sich keine ähnlichen Zellen!)

2) Dicke Schicht von starkwandigen, sehr deutlich getüpfelten Bastfasern (fehlen bei Weizen und Roggen!).

Wittmack giebt zwei Methoden an, nach welchen man sehr leicht in einem verdächtigen Mehl diese Elemente nachzuweisen vermag.

Wenn man eine kleine Probe Mehl, welche Gerstenzusatz erhalten hat, auf dem Objektträger verkleistert und etwas Kali- oder Natronlauge zusetzt, so färbt sich die Epidermisschicht stark gelb, ebenso nach Zusatz von schwefelsaurem Anilin, und tritt so sehr deutlich hervor. Durch Behandlung mit Phloroglucin und Salzsäure nimmt die Epidermis eine sehr schön rote Farbe an.

Verbrennt man endlich eine kleine Menge des betreffenden Mehls auf einem Platinblech, so findet man in einem von der Asche bereiteten Präparat nach Zusatz von Salzsäure die Epidermiszellen der Gerste fast unzerstört wieder, da sie infolge ihrer starken Incrustation durch Kieselsäure ihre Gestalt erhalten haben.

4. Erkennung von Maismehl in Weizen- und Roggenmehl.

Die Feststellung von Maismehl ist ausserordentlich leicht und sicher. Das Maisstärkekorn hat etwa den Umfang kleiner Grosskörner von Weizen und Roggen. Während hier aber die Körner stets rund sind und höchstens sehr kleine Kernspalten erkennen lassen, sind die Stärkekörner des Mais immer unregelmässig eckig, vielkantig und besitzen einen deutlichen, kreuz- oder sternförmigen Kern. Es dürfte also kaum jemals nötig sein, Kleienteilchen des Mais aufzusuchen.

5. Erkennung von Reismehl in anderen Mehlen.

Das Reismehl besteht aus winzigen, eckigen Stärkekörnchen, die aus dem Zerfall der grossen zusammengesetzten Stärkekörner hervorgegangen sind. Wie wir oben schon sahen, ballen sich diese winzigen Körnchen jedoch meistens zu grösseren Klumpen zusammen, was für den Reis ausserordentlich charakteristisch ist. Von Kleienteilchen sind für den Reis charakteristisch besonders die kurzen, auffallend stark zackig verzahnten Epidermiszellen, die kurzen, an der Basis fast zwiebelförmig dicken, nach oben rasch und sehr spitz auslaufenden, starkwandigen Haare und endlich auch das sog. Silberhäutchen, welches sich bruchstückweise im Reismehl fast stets reichlich findet, d. h. die innere Parenchymschicht der Fruchthaut und die damit fest zusammenhängende Samenhaut, in ihrer Mitte durchzogen von den charakteristischen Querzellen.

6. Erkennung von Hafermehl in anderen Mehlen.

Wie wir oben sahen, bleiben im Mehl die zusammengesetzten Körner des Hafers im Gegensatz zu denen des Reis zum Teil unversehrt erhalten, auch ballen sich die winzigen, eckig-kantigen Kleinkörner niemals zu Klumpen zusammen, sondern bleiben als Einzelstückchen erhalten. So ist also die Haferstärke einerseits von den übrigen Cerealien, andererseits auch von Reis leicht zu unterscheiden. Charakteristisch für Hafermehl sind ferner die ungemein langen, dickwandigen und nur mit einem feinen Lumenkanal versehenen Haare der Fruchthaut, welche man, allerdings meist in Bruchstückchen, stets in Menge im Mehle findet.

7. Erkennung des Mehls der Hülsenfrüchtler in anderen Mehlen.

Dieser Nachweis dürfte wohl einer der leichtesten sein. Denn die Stärkekörner der Hülsenfrüchtler sind so charakteristich, dass sie auf den ersten Blick erkannt werden müssen. Sie sind stets von länglicher Gestalt, besitzen durchweg deutliche concentrische Schichtung, grosse, unregelmässige, häufig bis an den Rand gehende Kernspalten, welche letztere sich nie bei anderen Stärkekörnern finden. Ferner kommen im Mehl der Hülsenfrüchtler stets Bruchstücke der verhältnismässig dickwandigen Zellen des Nährgewebes, häufig auch noch ganze erhaltene Zellen vor, welche noch neben den Stärkekörnern die Reste der Proteinkörner erkennen lassen.

8. Erkennung von Kartoffelmehl in den Mehlen der Cerealien.

Auch dieser Nachweis dürfte dem einigermassen geübten Mikroskopiker sehr leicht werden. Denn die Stärkekörner der Kartoffel fallen schon durch ihre bedeutende Grösse und durch die meist ovale oder eiförmige

(häufig allerdings etwas unregelmässige) Gestalt der Grosskörner auf, ferner aber auch durch den sehr deutlich excentrischen, punktförmigen Kern, um welchen die kräftig ausgebildeten Schichten verlaufen.

Verwechselt können die Stärkekörner der Kartoffel nur mit einigen tropischen Arrowrootsorten werden, so z. B. mit derjenigen, welche von den Rhizomen von *Canna indica* gewonnen wird. Doch dürfte auch in diesem Fall der Nachweis nicht schwierig sein. Denn die Stärkekörner von *Canna indica* sind in der Gestalt ganz ausserordentlich wechselnd, bei ihnen liegt der Kern noch viel mehr excentrisch und die Schichtung tritt noch bedeutend deutlicher hervor als bei den Stärkekörnern der Kartoffel.

9. Erkennung von Buchweizenmehl in anderen Mehlen.

Wie oben schon hervorgehoben wurde, ist der Bau der Buchweizenstärke ein sehr charakteristischer. Sie besteht zum grössten Teil aus winzigen, unregelmässig rundlich-polyedrischen Körnchen, welche einen deutlichen centralen Kern erkennen lassen und im Mehle meist zu unregelmässig-scharfkantigen Stärkekörpern zusammengebacken sind. Ganz besonders sicher wird der Nachweis des Buchweizens beim Befund der auffallenden, nur ihm zukommenden wurst- oder spindelförmigen Stärkekörner.

10. Nachweis von mineralischen Zusätzen zu Mehlen.

Mineralische Zusätze zum Mehl kommen verhältnismässig häufig vor, besonders auf dem Lande, wo man es mit der Qualität des Brotes nicht so streng nimmt.

Der Nachweis einer Fälschung ist sehr leicht zu erbringen. Nach Cailletet schüttelt man einfach 4—5 g Mehl mit etwa 60 ccm Chloroform in einem langen cylindrischen Glase. Nach einiger Zeit schwimmt alles Mehl oben im Glase, während die schweren Mineralsubstanzen zu Boden gesunken sind. Man kann auf diese Weise noch $^1/_{10000}$ Mineralsubstanz erkennen. Selbstverständlich lässt sich auf diese Weise auch feststellen, wie viele Prozent der Mineralsubstanz dem Mehle beigemischt wurden.

Wittmack giebt eine Methode an[1]), wonach dieser Nachweis auch ohne die Zuhilfenahme von Chloroform geliefert werden kann. Er nimmt einen möglichst langen Reagier-Cylinder, viel Wasser und wenig Mehl, schüttelt stark und beobachtet nun, ob sich unmittelbar darauf schon ein Bodensatz bildet. Es empfiehlt sich natürlich, einen Kontrollversuch mit zweifellos reinem Mehl zu machen. Um ganz sicher zu gehen, dass der gebildete Bodensatz nicht Stärkemehl ist (welches sich etwas später absetzt), füge man einige Tropfen Jod-Tinktur bei. Es wird dann natürlich die Stärke blau, während die Mineralien ungefärbt bleiben. Wittmack konnte auf diese Weise noch Zusätze von 2% Gips, Schwerspat und Kreide nachweisen. Und kleinere Mengen werden wohl absichtlich nicht zugesetzt.

1) Wittmack l. c. p. 26.

Der Nachweis, welche mineralische Zusätze ein Mehl enthält, kommt dem Chemiker zu und ist in den meisten Fällen leicht zu erbringen. S. Seite 45 Übungsbeispiel Nr. 3.

11. Erkennung von Brandpilzsporen im Getreidemehl.

Nur verhältnismässig noch selten finden sich gegenwärtig im Getreidemehl ansehnlichere Mengen der giftigen Sporen der Brandpilze. Früher, ehe man auf die Reinigung des Getreides so grosse Sorgfalt verwendete wie heute, kamen die Sporen manchmal in solcher Menge in das Getreide, dass das davon bereitete Brot eine blauschwarze Färbung annahm.



Abb. 90. Sporen von Brandpilzen. — I. Sporen von *Tilletia Caries*. — II. Sporen von *Tilletia laevis*. — III. Sporen von *Ustilago Carbo*. — Vergr. ca. 600.

Liegt Verdacht vor, dass in einem Mehl Brandpilzsporen (Abb. 90) enthalten sind, so empfiehlt sich (nach Schimper) am meisten die Bodensatzprobe. Man findet nach dem Kochen eventuell die Sporen in Menge im Bodensatz. Diejenigen von *Tilletia Caries* sind von einem sehr deutlichen Netzmaschenwerk umgeben, die von *Tilletia laevis* sind vollkommen glatt. Beide kommen auf Weizen vor. In Hafer- und Gerstenmehl finden sich, allerdings nur sehr selten, Sporen des Flugbrandes (*Ustilago Carbo*), der netzlose, glatte Sporen besitzt. Häufiger beobachtet man Brandsporen in Maismehl. Diese rühren von einem Brandpilz (*Ustilago Maydis*) her, welcher an den Stengeln, häufig aber auch an den Kolben der Maispflanze bis faustgrosse Verunstaltungen hervorbringt und in denselben ganz ungeheure Mengen von Sporen, die mit einem Netzwerk überzogen sind, produziert.

Der Roggenbrand, von *Tilletia secalis* hervorgebracht, findet sich nur verhältnismässig selten. Die Sporen sind sehr stark netzartig umhüllt.

12. Erkennung des Mutterkorns im Mehl.

In feineren, gut gereinigten Mehlen finden sich nur selten Spuren des giftigen Mutterkorns oder wenigstens nur so geringe Mengen, dass sie nicht in Frage kommen können. In unreinen Mehlen dagegen ist manchmal so viel Mutterkorn enthalten, dass das Brot dadurch bläulich gefärbt wird. Der Nachweis des gemahlenen Mutterkorns ist ohne weitere Vorbereitung unter dem Mikroskop nicht leicht. Dagegen bereitet die Erkennung nach den im Folgenden beschriebenen Methoden absolut keine Schwierigkeiten.

Das Mutterkorn ist bekanntlich ein Sclerotium, d. h. ein Dauerzustand eines Pilzes (*Claviceps purpurea*) (Abb. 92); es besteht aus ausserordentlich

dicht verflochtenen Hyphen (Pilzfäden), so dass das Gewebe des Sclerotiums auf dem Durchschnitt ganz ausserordentlich an kleinzellige parenchymatische Partien höherer Pflanzen erinnert und deshalb Pseudoparenchym genannt wird (Abb. 91). Die inneren, etwas lockeren Zell-Partien des Mutterkorns enthalten in reichlicher Menge ein farbloses, glänzendes Öl, während die äussere, allerdings nur dünne Zellpartie eine Art von fester, dicht verflochtener Rinde bildet, welche infolge ihres Gehalts an einem dunkelroten Farbstoff fast schwarzrot erscheint.

Die einfachste Methode zur Feststellung von Mutterkornpartikelchen im Mehl ist die, dass man das Mehl mit Wasser, dem man etwas Salzsäure beigemischt hat, schüttelt. Sehr bald wird man dann in dem Gemisch rotbraune Pünktchen erkennen, welche sich auch unschwer aufnehmen lassen. In diesem Falle ist jedoch eine mikroskopische, allerdings

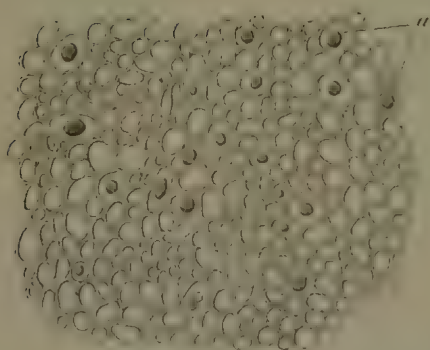


Abb. 91. Querschnitt durch das Mutterkorn. Vergr. 250. Pseudoparenchym, bei *a* Zellen mit Öltröpfchen.



Abb. 92. Mutterkorn, etwa dreifach vergrössert.

sehr einfache Untersuchung darüber notwendig, ob wir es mit Mutterkornteilchen oder mit solchen der Kornrade zu thun haben.

Leicht lässt sich Mutterkorn im Mehl ferner erkennen, wenn man eine kleine Partie des Mehls mit Chloroform schüttelt, da dann die dunkelroten Rindenteilchen des Mutterkorns an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen.

Ein sehr brauchbares und stets zum Ziele führendes Verfahren giebt Schimper an.

Man stellt mit einer kleinen Menge des zu untersuchenden Mehls die Bodensatzprobe an. Der Bodensatz wird dann bei Anwesenheit von Mutterkorn nicht reingelb, sondern enthält mehr oder weniger zahlreiche rote Pünktchen, welche auf dem reinen Grunde einer Porzellanschale sehr deutlich hervortreten. Aber auch in diesem Falle ist eine mikroskopische

Untersuchung notwendig, damit keine Verwechslung mit Partikelchen der Kornrade vorkommen kann.

Man nimmt sodann mit einer Pipette etwas von der bodensatzhaltigen Flüssigkeit auf, breitet dieselbe auf einem Objektträger aus und trocknet über einer Flamme. Man untersucht das getrocknete Präparat bei schwacher Vergrösserung und setzt demselben, falls es allzu trübe sein sollte, einen Tropfen Nelken- oder Citronenöl zu. Die Anwesenheit von Mutterkorn verrät sich durch rosenrote Flecke, deren Grösse und Anzahl im allgemeinen auf den Grad der Verunreinigung zu schliessen gestatten.

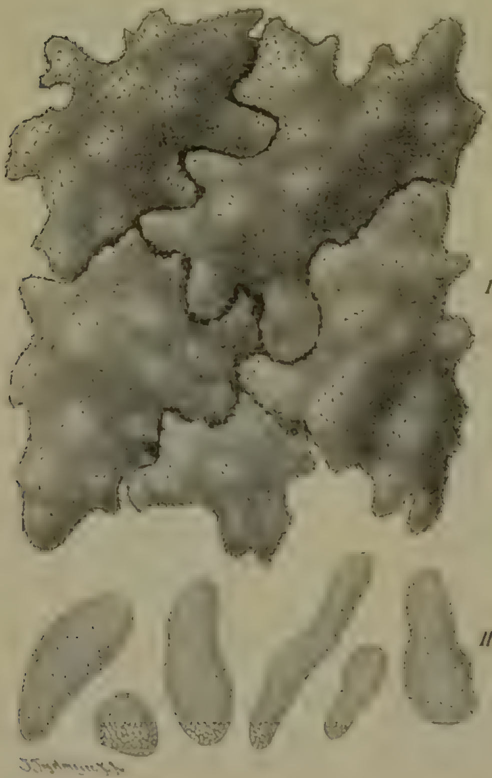


Abb. 93. Kornrade. — I. Epidermis der Samenschale in der Oberflächenansicht. Vergr. ca. 150. — II. Zusammengesetzte Stärkekörner aus dem Nährgewebe. Vergr. ca. 300.

Man kann nach dieser Methode Schimper's noch ganz vereinzelte Mutterkornfragmente schnell auffinden. Daher ist in der Praxis dieser Methode wohl unbedingt der Vorzug zu geben.

Unter dem Mikroskop lässt sich ohne weiteres feststellen, ob man es mit Mutterkorn oder mit Bruchstücken der Kornrade zu thun hat. Ersteres erscheint in der Form unregelmässiger Klumpen, den Bruchstücken des Pseudoparenchyms; die winzigen Zellen sind von stark lichtbrechenden Öltröpfchen erfüllt, welche auch in grosser Zahl aus den verletzten Zellen ausgetreten sind und den Schnitt umhüllen. Hat man Rindenteilchen des Mutterkorns getroffen, so fallen diese durch ihre dunkel- bis blutrote Farbe auf, welche auch in mehr oder weniger intensiver Weise von der umgebenden Flüssigkeit angenommen wird.

13. Feststellung der Kornrade im Mehl.

In gröberen, schlecht behandelten Mehlen findet man häufig Bruchstücke des Samens der Kornrade. In diesem Falle ist die Feststellung eine sehr leichte. Man hat nur nötig, etwas Mehl mit viel Wasser zu schütteln, worauf die schwarzbraunen Fragmente der Samenschale sehr deutlich hervortreten, die sehr leicht, besonders mit Zuhilfenahme der Bodensatzprobe, gesammelt und untersucht werden können.

In feineren Mehlen, welche sorgfältig gesichtet sind, findet man da-

gegen nur sehr selten Schalenpartikelchen. Aber auch hier ist die Feststellung der Kornradenstücke durchaus nicht schwierig. Die Stärkekörner der Kornrade sind nämlich zusammengesetzt (Abb. 93, II) und bilden sehr charakteristische, 25—100 μ grosse, meistens lang-ovale, spindelförmige, seltener rundliche, schneeweisse Körper, welche aus sehr zahlreichen, winzigen (1—2 μ grossen) Einzelkörnchen bestehen. Es lassen sich also im Weizen- oder Roggenmehl, aber auch im Hafermehl, nach Anfertigung eines gewöhnlichen Präparates die grossen Stärkekörner unter dem Mikroskop sehr leicht erkennen. Besonders deutlich treten sie hervor, wenn man bei auffallendem Licht beobachtet.

Die Schalenteile der Kornrade (Abb. 93, I) sind ebenfalls sehr leicht unter dem Mikroskop zu erkennen. Wenn man in Wasser untersucht, findet man grosse, schwarze, unregelmässige Klumpen, welche vollkommen undurchsichtig sind. Untersucht man sie dagegen, nachdem man sie mit kochendem Chloralhydrat oder Kalilauge behandelt hat, so erkennt man die schön braun gefärbten, grossen, dickwandigen Epidermiszellen, deren Radialwände stark zackig in einander greifen und deren feinwarzige Aussenwände stark papillen- oder höckerartig vorgewölbt sind. Eine Verwechslung der Radeschalenpartikelchen mit solchen des Mutterkorns dürfte also völlig ausgeschlossen sein. Schon die Anwesenheit oder das Fehlen der Öltröpfchen um die zu untersuchenden Teilchen lässt einen sicheren Schluss für den geübten Mikroskopiker zu.

B. Kaffee.

Die Gestalt der Kaffeebohnen ist ausserordentlich charakteristisch und kann mit derjenigen anderer Samen nicht verwechselt werden. Deshalb ist es stets ein leichtes, ganze Kaffeebohnen auf ihre Reinheit zu prüfen. Es gehen zwar in der Litteratur Angaben, dass manchmal schon künstliche Bohnen zur Untersuchung kamen, welche aus Cichorienmehl, aus Eichel- oder Getreidemehl, aus dem „vegetabilischen Elfenbein“, ja sogar aus Thon hergestellt worden waren. Doch dürften so grobe Fälschungen nur äusserst selten vorkommen, besonders seitdem der Kaffee von Jahr zu Jahr billiger geworden ist, und diese Fälschungen sind für einen Untersucher auch ohne weitere Schwierigkeiten aufzudecken.

Sehr häufig sind dagegen Verfälschungen des Kaffeepulvers, da solche nur mit Hilfe des Mikroskops festgestellt werden können. Aber auch diese Untersuchungen sind verhältnismässig leicht, bereiten wenigstens dem damit Bewanderten absolut keine Schwierigkeiten. Denn der anatomische Bau der Kaffeebohnen ist ein so charakteristischer, dass er kaum mit dem anderer Körper verwechselt werden kann.

Die Kaffeebohnen, wie sie im Handel vorkommen, sind die Samen des Kaffeestrauches, welche von der Fruchthülle mehr oder weniger sorgfältig getrennt worden sind. Meistens ist auch die Samenschale, ein dünnes Häutchen — Silberhaut —, entfernt worden, doch findet sich dasselbe noch hier und da an einzelnen Bohnen festsitzend und wird auch im Kaffeepulver ziemlich häufig angetroffen.

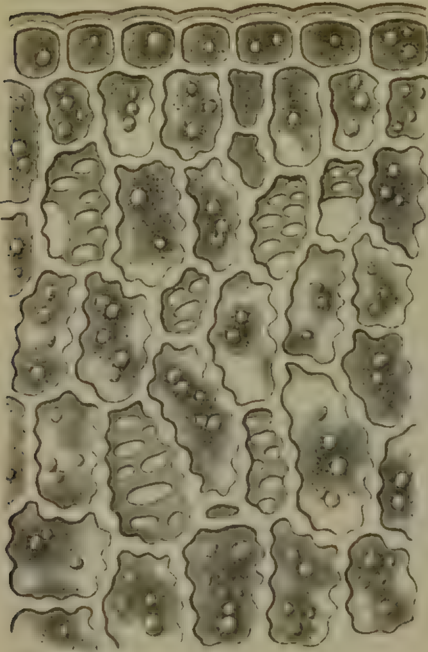


Abb. 94. Stück eines Querschnittes durch die Kaffeebohne. Vergr. ca. 200. — Zeigt die äusseren, gleichmässig verdickten Zellen und die inneren mit ihren charakteristischen, knotigen Verdickungen.



Abb. 95. Samenhaut der Kaffeebohne. Vergr. 150. — Zeigt das sehr undeutliche, stark zerdrückte, dünnwandige Parenchym, in dem die dickwandigen Steinzellen eingelagert sind.

Die Silberhaut (Abb. 95) besteht aus einem feinen Gewebe zartwandiger, stark zerdrückter, parenchymatischer Zellen, deren zellige Struktur oft kaum noch zu erkennen ist, zwischen denen aber sehr viele charakteristische, dickwandige Fasern eingestreut sind. Es sind dies Zellen, die am besten mit langgezogenen Steinzellen verglichen werden können. Sie besitzen eine unregelmässige, längliche Gestalt (3—5 mal so lang wie breit), mehr oder weniger stumpfe Endigungen, und ihre dicke Wandung wird von zahlreichen, spaltenförmigen, stets in gleicher Weise schief gestellten Tüpfeln durchbrochen.

Der ganze übrige Körper der Kaffeebohne besteht aus dem harten Nährgewebe (Abb. 94), in dem sich an dem einen Ende der winzige, für unsere Untersuchung nicht in Betracht kommende Embryo findet. Die Wandungsschicht des Nährgewebes, wie man die 1—3 äussersten Zelllagen bezeichnen könnte, besteht aus ziemlich kleinlumigen, mehr oder weniger kugeligen, dickwandigen, vollständig ungetüpfelten Zellen, die man im Kaffeepulver nur verhältnismässig selten vorfindet. Das übrige Gewebe, aus dem das Kaffeepulver fast ausschliesslich besteht, ist viel grosszelliger. Die an und für sich nicht sehr starken Wände der Zellen sind mit ziemlich gleichmässigen, weitmaschig-netzartigen Verdickungsleisten versehen, so dass die Wand auf dem Schnitt wie mit Knoten besetzt — perlschnurartig — erscheint. Diese Wandungsschichten bestehen aus reiner Cellulose (durch Jod und Schwefelsäure färben sie sich schön blau!) und dienen als Reservematerial für den keimenden Embryo. In den Zellen des Nährgewebes findet sich ein feinkörniger Inhalt und zahlreiche, meist sehr kleine Öltröpfchen, welche sich in Wasserpräparaten stets um die Schnitte oder Bruchstücke ansammeln. Der feinkörnige Inhalt besteht, wie die Reaktion zeigt, aus Eiweiss und Zucker; denn mit Schwefelsäure behandelt färbt sich der Inhalt der Zellen rosenrot. Nur sehr selten findet man Spuren von winzigen Stärkekörnern im Endosperm, wie die Jodreaktion erkennen lässt.

Bei der Untersuchung des Kaffeepulvers, das gewöhnlich viel zu grob geschrotet ist, als dass man es direkt unter dem Mikroskop durchforschen könnte, lassen sich die beiden oben angegebenen Wege einschlagen:

1. Die Masse wird im Mörser so weit zerkleinert, dass die Partikelchen (eventuell mit Zuhilfenahme von Quellungsmitteln) untersuchungsfähig werden.

2. Man breitet eine Portion des groben Pulvers auf einer schwarzen Glasplatte aus, durchmustert unter einer Stehlupe oder unter einer sehr schwachen Objektivvergrösserung die einzelnen Partikelchen und wählt diejenigen, welche vom allgemeinen Habitus durch Grösse, Farbe, Glanz etc. abweichen, zur Untersuchung aus. Dieselben werden in der oben angegebenen Weise mittels Gummi auf Korkplatten aufgeheftet und sodann von ihnen Durchschnitte angefertigt. Dieses letztere Verfahren dürfte für den Anfänger weniger, um so mehr aber für den Geübten anzuraten sein.

In beiden Fällen wird man jedoch leicht zu dem Ziele gelangen,

mit Sicherheit Beimischungen zum Kaffeepulver feststellen zu können. Letzteres besteht fast durchweg aus den soeben beschriebenen Zellen mit knotig verdickten, stark glänzenden Wänden. Seltener nur findet man dickwandiges, gleichmässig verdicktes Parenchym, das aus der Wandungszone des Nährgewebes stammt. Alle Zellen und Zellfragmente des Pulvers, resp. der Schnitte, sind erfüllt mit den Ölkugeln und -kügelchen, welche auch die Peripherie der Kaffeepartikelchen meist ziemlich dicht umhüllen. Endlich wird man, wie schon hervorgehoben wurde, im Kaffeepulver stets mehr oder weniger zahlreiche Bruchstücke des Silberhäutchens finden, das ja so ausserordentlich charakteristisch gebaut ist.

Die wichtigsten Kaffeesurrogate.

a) Cichorien-Kaffee.

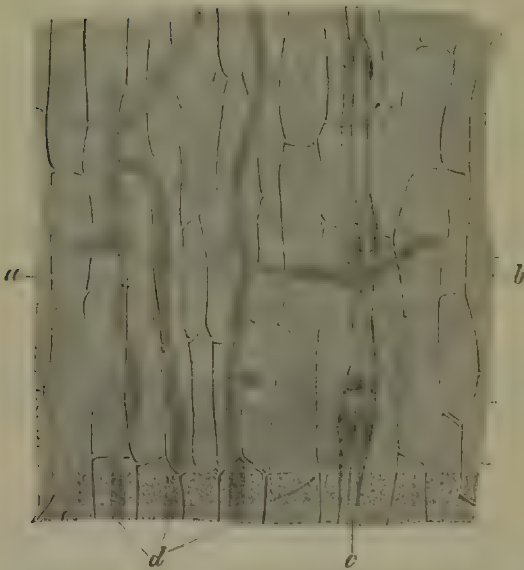


Abb. 96. Längsschnitt durch die Rinde der Cichorienwurzel. Vergr. 150. — *a* Parenchym; *b* Markstrahl, welcher die sekundäre Rinde durchdringt; *c* Siebröhrenpartie der sekundären Rinde; *d* anastomosierende Milchsaftschläuche.

Die Cichorie, das häufigst verwendete Kaffeesurrogat, ist hergestellt aus der gerösteten und geschroteten Wurzel der Composite *Cichorium Intybus*. Die Partikelchen lassen sich, da sie gewöhnlich sehr grob geschrotet sind, nicht direkt unter dem Mikroskop untersuchen, sondern müssen erst, wie im vorigen Kapitel angegeben, entweder im Mörser zerkleinert oder nach vorangegangener makroskopischer Untersuchung mit dem Rasiermesser in Schnitte zerlegt werden. Man wird nun im Cichorienpulver stets folgende Elemente finden (vergl. Abb. 96):

1. Grosse Mengen von dünnwandigem Parenchym (*a*), das aus der sehr mächtigen Rinde der Wurzel stammt. Bei scharfem Zusehen

wird man, besonders auf Schnitten, aber auch in etwas im Mörser zerkleinerten und dann mit Aufhellungsmitteln (Chloralhydrat, Ammoniak etc.) behandelten Partikelchen mehr oder weniger deutlich die zahlreichen verzweigten Milchschläuche beobachten, welche die Rinde durchziehen (*d*).

2. Partien des Holzkörpers, ausgezeichnet durch die zahlreichen, sehr weitlumigen, charakteristisch netzförmig verdickten Gefässe.

b) Feigenkaffee.

Wie die Cichorie, ist auch der Feigenkaffee viel zu grob geschrotet, als dass er direkt mikroskopisch untersuchbar wäre. Er besteht aus zerkleinerten und behandelten Stücken der gewöhnlichen Essfeige (*Ficus Carica*), d. h. also eines fleischigen Receptaculums, in welchem sich in sehr grosser Menge die kleinen, etwas harten Früchtchen (meist Kerne genannt) vorfinden.

Der Feigenkaffee besteht zum weitaus grössten Teile aus dem zarten Parenchym des Feigenreceptaculums, in welchem man, allerdings nur selten und nach scharfem Suchen, Bruchstücke von Milchsaftschläuchen auffindet, da das Gewebe infolge seiner Zartheit durch die technische Behandlung stark beschädigt und meist zu Fetzen zerrissen ist. Dagegen sieht man in diesen Fetzen noch häufig ansehnliche grosse Krystalldrusen von Kalkoxalat und manchmal auch kleine Gefässbündel, welche durch die engen Gefässe (Leiter-, Netz- und Spiralgefässe) auffallen. Zwischen diesen vom Receptaculum herrührenden Parenchymfetzen liegen nun auch die Bruchstücke der kleinen Früchtchen, häufig aber auch noch ganze Früchtchen, von denen dann Schnitte anzufertigen sind. Diese besitzen eine Epidermis, welche aus kleinlumigen, ziemlich verdickten Zellen besteht. Unter der Epidermis findet sich sodann eine Schicht von grossen Steinzellen, die fast bis zum Verschwinden des Lumens verdickt sind und lange, sehr zarte Tüpfelkanäle aufweisen. Unterhalb dieser Steinzellenschicht besteht die Samenschale aus dünnwandigem Parenchym. Der Samen ist sehr ölreich, wird auch häufig im Feigenkaffeepulver gefunden und ist dann als Charakteristicum nicht unwichtig. Besonders wertvoll als Erkennungsmittel des Feigenkaffees sind jedoch die Bruchstücke der Fruchtschale, besonders die sehr in das Auge fallende Steinzellenschicht, in vielen Fällen auch die englumigen Gefässbündelfetzen des Feigenreceptaculums.

c) Gerstenkaffee und andere Kaffeesurrogate, die von Cerealien hergestellt werden.

Sowohl diese Surrogate, als auch Mischungen derselben mit echtem Kaffeepulver sind mikroskopisch ausserordentlich leicht festzustellen. Alle Gramineenkörner enthalten Stärke, die ja dem Kaffee völlig (oder wenigstens so gut wie völlig!) fehlt und die leicht nach den oben angegebenen Merkmalen bestimmt werden kann.

d) Kaffeesurrogate, welche von den Samen der Leguminosen hergestellt werden.

Auch diese sind im allgemeinen unter dem Mikroskop fast auf den ersten Blick zu erkennen. Sehr schwer allerdings ist es zu konstatieren, ob man es mit Bohne, Linse, Erbse, Kichererbse etc. zu thun hat, da sich fast alle Leguminosensamen anatomisch sehr gleichen. Aber es dürfte auch nur selten von Wichtigkeit sein, so ganz genau die Abstammung der eventuellen Fälschung zu kennen. Kommt dieselbe jedoch in Frage, so sind eingehende Untersuchungen an der Hand von Lehrbüchern (Möller, Vogl) notwendig.

Fast alle in Betracht kommenden Leguminosensamen enthalten die charakteristischen Stärkekörner, welche wir oben kennen gelernt haben, und die in unserem Falle sofort mit Sicherheit auf einen Leguminosenkaffee schliessen lassen.

Dagegen führt eine Leguminose, welche speciell sehr häufig als Kaffeesurrogat Verwendung findet, keine Stärke, sondern Aleuron und Öl, die Lupine.

Aber auch dieses Surrogat ist verhältnismässig leicht zu erkennen. Alle — wenigstens die in Betracht kommenden — Leguminosen sind ausgezeichnet durch eine sehr charakteristische Samenschale. Diese besitzt nämlich eine auffallende Aussenschicht, die sog. Palissadenschicht, welche von mehr oder weniger langen, dickwandigen, nur mit einem strichförmigen Lumen versehenen, palissadenartig neben einander liegenden Zellen gebildet wird. Diese Palissadenschicht wird wohl sofort in jedem Leguminosenmehl beobachtet, so auch in dem Lupinenkaffee, wo sie durch die helle, fast weisse Farbe der aus ihr bestehenden Partikelchen auffällt.

Im Lupinenkaffee finden wir ferner die weitere Eigentümlichkeit der Leguminosen, nämlich die stark verdickten Zellwände des

Nährgewebes mit den stets deutlich sichtbaren Intercellularen an den Ecken. Hier sind die Endospermzellen jedoch noch bedeutend mehr verdickt als bei Erbse, Linse, Bohne etc.

An Stelle der Stärke ist bei der Lupine in den Zellen des Nährgewebes Aleuron und Öl enthalten, ersteres in der Form grosser, in reicher Menge die Zellen erfüllender Kugeln, letzteres unter dem Mikroskop in der Form kleiner, verhältnismässig spärlicher Tröpfchen wahrnehmbar.

Auch andere Leguminosensamen, welche schon manchmal zu Fälschungen des Kaffeepulvers verwendet wurden, enthalten keine Stärke, sondern Ol und Aleuron, so die von *Parkia*, *Cassia*, *Astragalus* etc. Ihre genaue Feststellung dürfte manchmal nicht leicht fallen; diese Surrogate und Verfälschungen kommen aber nur so selten vor, dass sie in einer „Einführung“ übergangen werden können.

e) Eichelkaffee.

Dieses Surrogat lässt sich unter dem Mikroskop auf den ersten Blick erkennen. Es wird gewonnen aus den gerösteten und gemahlenen Samen der Eichel und besteht fast durchweg aus den Stärkekörnern derselben. Die Parenchymzellen der Samen sind recht dünnwandig, so dass sie in dem Pulver kaum deutlich hervortreten und deshalb leicht von den Zellen der Leguminosen mit ihren dicken Wänden unterschieden werden können. Die Stärkekörner der Eichel erinnern am meisten an diejenigen der Leguminosen. Sie besitzen eine längliche, oft auch unregelmässig-ovale Form und zeigen stets einen deutlichen, grossen, länglichen, hellen Kern, der aber nie in Sprünge ausläuft wie bei den Leguminosen. Auch sind die Eichelstärkekörner ansehnlich kleiner als die der Leguminosen. Im Eichelkaffeepulver findet man sehr häufig die Stärkekörner zu grösseren Klumpen zusammengeballt. Diese werden, infolge des Gehalts der Eichelsamen an Gerbsäure, durch Eisenchloridlösung schmutzigblau gefärbt.

f) Dattelkaffee.

Die steinharten Samen der Dattelfrucht werden nicht selten geröstet, mehr oder weniger fein gepulvert und finden dann mit

echtem Kaffeepulver und Cichorie zusammen als ein Kaffeesurrogat (oder besser als Kaffeeverfälschung) Verwendung.

Das Dattelsamenpulver besteht zum allergrössten Teil aus den charakteristischen Zellen des Endosperms (Abb. 97), welche jedem Anfänger in der botanischen Mikroskopie als ausgezeichnetes Beispiel für Reservecellulose vorgeführt werden. Diese Endospermzellen sind unregelmässig-rundlich und besitzen sehr stark verdickte Wände (viel stärker verdickt als beim Kaffee), die von feinen Tüpfelkanälen durchbrochen werden. Als Inhalt führen sie Reste von Protoplasma, in welchem sehr feine Öltröpfchen enthalten sind.

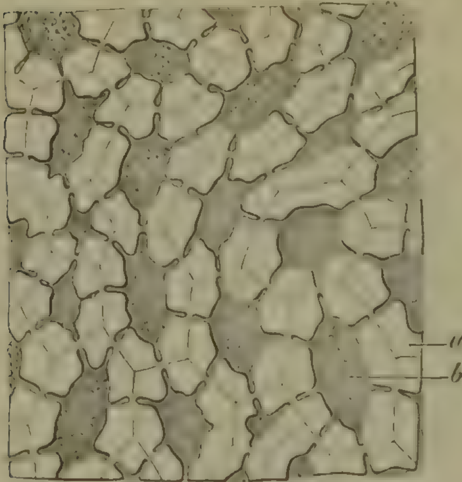


Abb. 97. Stück eines Querschnittes durch den Dattelkern. Vergr. ca. 150. — *a* Verdickte Wand; *b* Lumen der Zellen.

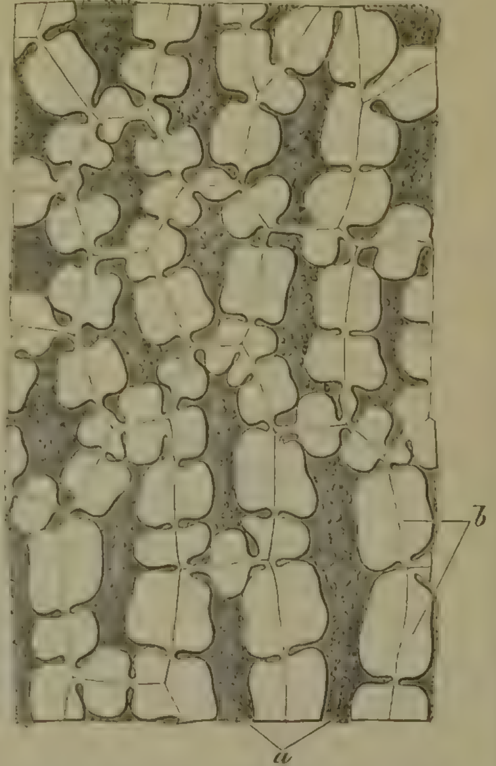


Abb. 98. Stück eines Querschnittes durch die Steinnuss. Vergr. ca. 150. — *a* Lumina der Zellen; *b* die stark verdickten Wände (Reservecellulose).

g) Kaffeesurrogat aus der Steinnuss (vegetabilischem Elfenbein).

Die Samen von *Phytelephas macrocarpa* und *Ph. microcarpa* sind, geradeso wie diejenigen der Dattel, ausgezeichnet durch die Ausbildung von Reservecellulose. Die deshalb sehr harten, widerstandsfähigen, grossen Samen werden zur Herstellung von Knöpfen verwandt, und der Abfall soll manchmal als Kaffeesurrogat wie das

Dattelpulver, oder wohl besser als Kaffeefälschung, benutzt werden. Wie oben schon angeführt wurde, liegt sogar in der Litteratur die Angabe vor, dass aus vegetabilischem Elfenbein künstliche Kaffeebohnen hergestellt wurden.

Die Zellen des Nährgewebes, welche fast ausschliesslich im Pulver gefunden werden, ähneln sehr denjenigen der Dattel. Doch ist zur Unterscheidung festzuhalten, dass sie eine längliche Gestalt (2—3 mal länger als breit) besitzen und dass ihre Wandung, die ebenfalls von zarten Tüpfelkanälen durchzogen wird, bedeutend dicker ist als diejenige der Endospermzellen der Dattel.

Fälschungen des Kaffees und seiner wichtigsten Surrogate.

Allgemeines. Erhält man Kaffeepulver zur Untersuchung, welches in irgend einer Hinsicht Verdacht erregt, so ist es am zweckmässigsten, dasselbe in folgender Weise zu behandeln:

Man breitet auf einer schwarzen Glasplatte das verdächtige, resp. zu untersuchende, auf einer anderen Platte zweifellos reines Kaffeepulver aus und vergleicht nun die beiden Mengen mit einander. In den allermeisten Fällen wird man, besonders mit Hilfe einer Stehlupe oder schwachen Objektivvergrösserungen, erkennen, ob in dem ersten Pulver Fremdstoffe enthalten sind oder nicht. Diese unterscheiden sich meist nicht nur durch die Färbung, sondern auch durch Glanz, eigenartige Umrisslinien, Grössenverhältnisse etc. Hat man solche verdächtige Partikelchen herausgefunden, welche nicht zu echtem Kaffee zu gehören scheinen, so werden dieselben einzeln in Gummitropfen gebracht und auf Korkplättchen aufgeleimt. Sind die Gummitröpfchen trocken, so werden mikroskopische Schnitte angefertigt, welche in den meisten Fällen, besonders nachdem sie mit Aufhellungsmitteln (diese werden natürlich erst nach Feststellung eventueller Zellinhaltsstoffe gebraucht) behandelt sind, rasch zum Ziele führen werden.

Findet man bei der vorläufigen Untersuchung des Kaffeepulvers zahlreiche sehr kleine, pulverartige Körperchen, so genügt ein Blick, um bei stärkerer Vergrösserung eventuell Stärkekörner und damit eine meist leicht festzustellende Verfälschung zu konstatieren.

Nur sehr selten wird man bei Untersuchungen von Kaffeepulver den zweiten Weg nötig haben, dass man das Pulver noch zerkleinert, um es direkt untersuchungsfähig zu machen, wie dies Schimper vorschlägt. Es sei jedoch das Verfahren dieses Autors hier wiedergegeben, da es ebenfalls zu sicheren Resultaten führen muss und in vielen anderen Fällen mit grossem Vorteil angewendet wird:

Man zerreibe das Pulver im Mörser, bis dasselbe so fein geworden ist, dass das Deckglas dem Objektträger hinreichend nahe liegt, um auch die Anwendung der stärkeren Linsensysteme zu ermöglichen; das Pulver muss zwischen den Fingern den Eindruck eines feinen Gries, nicht eines eigentlichen Mehls machen. Dieses Pulver wird teilweise unmittelbar zur

Untersuchung verwendet, eine kleine Quantität aber wird in Ammoniak (etwa eine Skalpellspitze voll in 3—4 ccm Ammoniak), eine etwas grössere Quantität in Chloralhydratlauge (etwa 2 ccm Chloralhydrat für eine kleine Messerspitze voll des Pulvers) gelegt; dazu bedient man sich am besten kleiner, verschliessbarer Glaskapseln von cylindrischer Gestalt. Die Stoffe, deren Anwesenheit im Kaffeepulver vermutet werden kann, müssen behufs der Vergleichung vorhanden sein und zum Teil eine ähnliche Behandlung erfahren: Cichorie, Rüben-, Möhrenpulver werden in Ammoniak gelegt, Feigenkaffee, Lupinen, vegetabilisches Elfenbein in Chloralhydrat. Wer sich häufig mit der Untersuchung von Kaffee zu beschäftigen hat, kann die genannten Stoffe in Ammoniak, bezw. Chloralhydrat, Wochen oder sogar Monate lang aufbewahren und sich auf diese Weise Mühe ersparen.

Der trocken gebliebene, d. h. nicht in Chloralhydrat, bezw. Ammoniak gelegte Teil des Pulvers wird zur Prüfung auf stärkehaltige Beimengungen, also Gerste, Roggen, Mais, Kartoffeln, Eicheln, Bohnen und dergl. verwendet; Zusatz von Jod giebt sofort darüber Aufschluss, ob Stärke vorhanden ist oder nicht, und die Unterscheidung der verschiedenen Stärkesorten wird nach den oben gegebenen Merkmalen geschehen.

Die in Ammoniak liegende Probe des verdächtigen Kaffeepulvers wird zur Untersuchung auf Cichorie, Rüben- oder Möhrenkaffee verwendet.

Kommt es auf eine sichere Unterscheidung der Cichorie von diesen beiden anderen Stoffen an, welche nur auf Grund der Milchröhren stattfinden kann, so wird das Pulver erst nach etwa 5 Tagen bis einer Woche untersucht werden können. Dagegen wird es, wenn man sich mit der Diagnose: „Cichorie oder Möhren oder Rüben oder ein Gemenge von zwei oder drei dieser Stoffe" begnügen will, was in der Praxis häufig der Fall sein dürfte, bereits nach 24—48 Stunden zur mikroskopischen Prüfung geeignet sein; die Fragmente werden dann einen hinreichenden Grad von Durchsichtigkeit erlangt haben, um sowohl von dem Kaffee wie von anderen Surrogaten unterschieden werden zu können. Die Chloralhydratpräparate sind bereits nach 24 Stunden zur Untersuchung geeignet.

a. Erkennung von Cichorie im Kaffeepulver.

Findet man in einem Kaffeepulver, welches, wie oben angegeben wurde, fast vollständig aus den knotenförmig verdickten Zellen des Endosperms besteht, dünnwandiges Parenchym, das nach Behandlung Milchsaftschläuche erkennen lässt, ferner Holzkörperteile mit sehr zahlreichen, weitlumigen, kurzgliedrigen Gefässen, so dürfte eine Verfälschung des Kaffees durch Cichorie vorliegen.

Es könnte nur noch in Betracht kommen ein Ersatz der Cichorie durch Löwenzahnwurzel, was hier nicht weiter besprochen werden soll.

Fehlen ferner in den Parenchympartien völlig die Milchsaftschläuche, so dürfte ein Ersatz, resp. eine Fälschung der Cichorie durch Rüben oder Möhren vorliegen (vergl. weiter hinten).

b. Erkennung des Feigenkaffees im Kaffeepulver.

Diese Feststellung ist ganz ausserordentlich leicht. Denn man wird

schon bei makroskopischer Untersuchung die hellen Früchtchen (Kerne) der Feige in dem Pulver finden und unter dem Mikroskop deren Fragmente mit den eigenartig verdickten Steinzellpartien der Fruchtschale. Ferner finden sich in dem reichlichen, feinen Parenchym der Feige, wie schon angegeben wurde, Drusen von Kalkoxalat und Gefässbündel mit kleinlumigen, netz-, leiterartig oder spiralig verdickten Gefässen.

c. Erkennung von Cerealien-, Leguminosen- und Eichelpulver im Kaffeepulver.

Hierüber braucht an dieser Stelle nichts weiter gesagt zu werden, da die Feststellung eine ausserordentlich leichte ist und alles einschlägige schon soeben besprochen wurde.

d. Erkennung von Lupinenpulver im Kaffeepulver.

Findet man in einem Kaffeepulver die charakteristischen Palissadenzellen der Leguminosensamenschale und daneben keine Stärke, so hat man es mit einem „Leguminosenkaffee" zu thun, der, wie die Lupine, keine Stärke (sondern Aleuron und Öl) im Nährgewebe enthält. Ausser den Palissadenzellen ist für diese Leguminosen charakteristisch: dickwandige Endospermzellen mit Intercellularen in den Ecken und Aleuronkörner, die allerdings in dem gebrannten Pulver häufig nur undeutlich zu erkennen sind, da sie sich den Membranfetzen anhängen.

Kommt es auf eine genaue Aufdeckung der Fälschung an, so genügt diese soeben gegebene Feststellung nicht, da neben der Lupine noch manche andere Leguminosen in Frage kommen können. In einem solchen Falle ist eine genauere Untersuchung an der Hand ausführlicher Lehrbücher notwendig.

e. Erkennung von Dattelkernmehl oder des Mehls der Steinnuss im Kaffeemehl.

Infolge der so ausserordentlich stark verdickten Zellwände im Endosperm der Dattel und des vegetabilischen Elfenbeins heben sich Bruchstücke, welche durch Aufhellungsmittel deutlich sichtbar gemacht wurden, sehr charakteristisch vom Gewebe der Kaffeebohne ab. Zeigen die stark verdickten Zellen mehr oder weniger rundliche Umrisse, so haben wir es mit Dattelkernmehl zu thun, zeigen sie dagegen meistens längliche Gestalt, so liegt eine Fälschung durch das Mehl des vegetabilischen Elfenbeins vor.

f. Erkennung von gedörrten Birnen im Kaffeemehl.

Nicht selten werden gedörrte Birnen dem Kaffeemehl oder seinen Surrogaten beigemischt. Diese Verfälschung lässt sich besonders leicht an der Anwesenheit grösserer Klumpen von Steinzellen, die ja für die Birne charakteristisch sind, ferner an der Anwesenheit grösserer Parenchymmengen im Pulver feststellen. Am meisten Ähnlichkeit zeigt das von gedörrten Birnen gewonnene Pulver mit dem von Feigen. Aber es ist festzuhalten, dass hier die Steinzellen nur eine einzige Schicht in der Fruchtschale bilden, während bei der Birne die Steinzellen in grösseren Complexen liegen.

g. Erkennung von Rüben oder Möhren in der Cichorie.

Nach Möller werden Rüben allein wohl kaum zu Kaffeesurrogaten verarbeitet. Dagegen werden sie wohl durchweg anderen Surrogaten beigemischt, um diese billiger zu machen. Es werden häufig verwendet die Möhre (*Daucus Carota*), die weisse Rübe (*Brassica Rapa*) und die Runkel- oder Zuckerrübe (*Beta vulgaris*). Besonders von der letzteren gelangen die sog. Rübenschnitzel, die ausgelaugten Rückstände der Zuckerfabriken, in dieser Hinsicht zur Verwendung.

Diese Mischungen von entsprechend behandelten Rübenpräparaten mit Cichorie sind im allgemeinen nur nach langer und eingehender Untersuchung festzustellen. Den Rüben fehlen allerdings die charakteristischen Milchsaftschläuche der Cichorie vollständig. Aber diese sind mit Sicherheit meist auch erst nach langwieriger Behandlung festzustellen.

Die besten Unterscheidungsmerkmale bieten die Gefässe, welche man in der Cichorie in grossen Mengen, in Rübenfragmenten nur verhältnismässig spärlich antrifft. Auch ist der Bau der Gefässe ein etwas verschiedener und lässt bei Vergleich mit reinem Material oder mit den in Lehrbüchern gegebenen Abbildungen in den meisten Fällen einen sicheren Entscheid zu.

C. Thee.

Obgleich der Thee zu denjenigen Genussmitteln gehört, welche sehr häufig gefälscht werden, sind Theeuntersuchungen im allgemeinen sehr leicht und mit grosser Sicherheit auszuführen, da eben Thee fast niemals in Pulverform auf den Markt gelangt.

Theeproben, welche untersucht werden sollen, werden zunächst längere Zeit gekocht. Man wird dann nach dem Kochen finden, dass die im trockenen Zustande zusammengerollten Theeblätter sich ausgebreitet haben. Sie lassen sich leicht auf Glasplatten auflegen und können nun mit ebenso behandelten Blättern, welche sicher vom Thee stammen, verglichen werden. Im allgemeinen wird man auf diese Weise schon ohne die Zuhilfenahme von Vergrösserungen, höchstens einer Lupe, feststellen können, ob die Blätter oder Blattfragmente sämtlich übereinstimmend von der Theepflanze abstammen oder ob fremde Beimischungen vorhanden sind.

Der makroskopische Bau der Theeblätter braucht hier im groben nicht geschildert zu werden, einmal, weil ihn wohl jeder, der sich an die Untersuchung macht, genauer kennt, und dann, weil er sich doch nicht so scharf schildern lässt, dass danach eine Unterscheidung getroffen werden könnte. Besonders zu beachten sind die Blattzähne, welche häufig noch mit kurzen, kegelförmigen, wasser-

ausscheidenden Drüsen (Abb. 99, I *a*) besetzt sind (diese können aber auch, da sie bei der Behandlung des Thees leicht abbrechen, fehlen), ferner die Textur des Blattes, welche gewöhnlich als sehr dünn lederartig bezeichnet werden kann, endlich die der Blattepidermis hier und da eingefügten, langen Haare, die bei jüngeren Blättern sofort ins Auge fallen müssen, sich jedoch an älteren Blättern nur verhältnismässig spärlich vorfinden.

Glaubt man nun, dass man mit der makroskopischen Untersuchung nicht zu ganz sicheren Resultaten gelangt sei, so werden

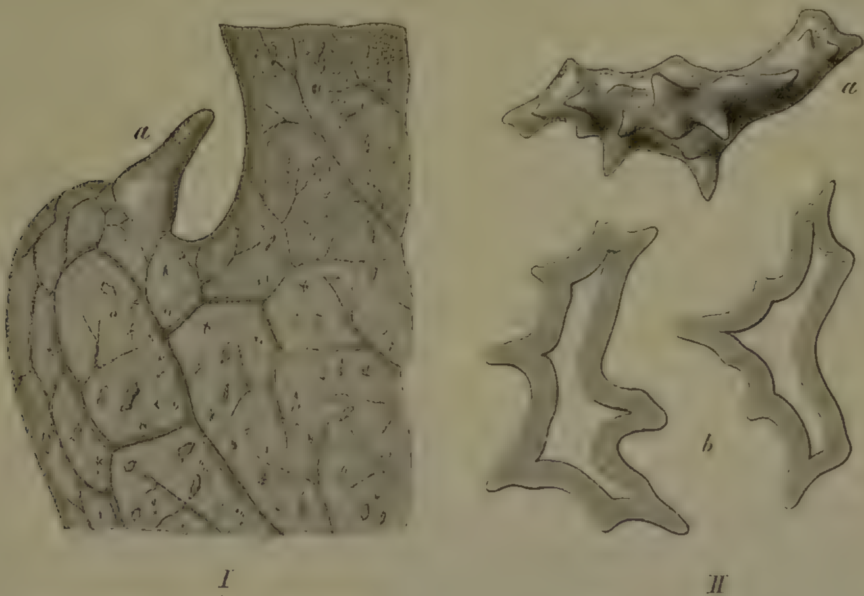


Abb. 99. Thee. — I. Randstück eines durch Chloralhydrat durchsichtig gemachten Theeblattes mit der wasserausscheidenden Drüse *a*, den Gefässbündeln, Idioplasten und Oxalatdrusen. Schwach vergr. — II. Idioplasten, bei auffallendem Licht *a* und bei durchfallendem Licht *b*. Vergr. 100. (J. mit Benutzung der Abb. bei Schimper.)

die zweifelhaften (vorher gekochten) Blätter oder Blattfragmente mikroskopisch untersucht.

Im Theeblatte finden sich jene eigenartigen Zellen, welche man als Idioplasten, häufig auch als Steinzellen bezeichnet, und die die Aufgabe haben, dem Blatte Festigkeit zu verleihen (Abb. 99, II). Im allgemeinen sind diese Idioplasten in den Theeblättern sehr zahlreich anzutreffen und stellen ein ausgezeichnetes Charakteristicum des Thees dar, da sich jene nur bei verhältnismässig wenigen für die Theeverfälschung nicht in Frage kommenden Pflanzenfamilien finden.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass in einzelnen Fällen die Idioplasten auch in typischen Theeblättern fehlen können; doch sind dies sicher nur sehr seltene Ausnahmefälle.

Es dürfte sich bei der vorzunehmenden mikroskopischen Untersuchung stets empfehlen, das von Schimper vorgeschlagene Verfahren anzuwenden, nämlich das Blatt so durchsichtig zu machen, dass man die Inhaltsstoffe mehr oder weniger deutlich durchscheinen sieht. Man legt zu diesem Zwecke die gekochten Blätter möglichst zwei Tage lang in Chloralhydrat, oder man kocht sie in der Chloralhydratlösung auf (worauf sie sofort untersucht werden können). Dann sieht man bei einer mittleren Objektivvergrösserung im Mesophyll des Blattes meist sehr deutlich die grossen Idioplasten, ferner aber auch die zahlreichen Kalk-Oxalatkrystalle, die im Schwammparenchym des Blattes enthalten sind (Abb. 99, I). Man wird die Idioplasten besonders häufig in der Nähe der Blattmittelrippe oder der grösseren Nerven vorfinden; manchmal trifft man in dem übrigen Gewebe des Blattes nur wenige an. Endlich richtet man seine Aufmerksamkeit auf die Epidermis und ihre Haare. Diese letzteren findet man auf beiden Blattseiten vor, häufiger jedoch auf der Blattunterseite. Sie sind stets einzellig, meistens von ansehnlicher Länge, sehr schmal und enden in eine lang ausgezogene, scharfe Spitze. An sehr jungen Blättern zeigen die Haare häufig noch ein ansehnliches Lumen. Dieses verschwindet aber bei älteren Haaren fast vollständig, und die Haarwandung besitzt dann eine sehr bedeutende Dicke. Die Epidermiszellen, zwischen welchen die Haare inseriert sind, zeigen im ausgebildeten Zustand stets wellig verbogene Wände.

Sollten die durchsichtig gemachten Blätter nicht in jeder Hinsicht genügen, d. h. sollten die Idioplasten und Kalkoxalatdrusen nicht in genügender Deutlichkeit hervortreten (was allerdings kaum vorkommen dürfte), so empfiehlt es sich, von den aufgekochten Blättern Schnitte anzufertigen, und zwar in erster Linie Flächenschnitte durch die Partie in der Nähe der Mittelrippe, erst in zweiter Linie Querschnitte. Man wird sodann in den meisten Fällen in einigermassen gelungenen Präparaten sowohl Idioplasten, als auch Drusen beobachten.

Es wurde oben schon hervorgehoben, dass in seltenen Ausnahmefällen die Idioplasten fehlen können, ferner, dass an alten Theeblättern oft Haare nur noch sehr spärlich vorkommen. Aber auch in diesen Fällen ist die Feststellung der Echtheit des Thees sehr

leicht, wenn man mikroskopische Präparate der verdächtigen Blätter (Querschnitte) mit solchen typischer Theeblätter vergleicht.

In den ausführlicheren Lehrbüchern der Anatomie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel findet man sehr zahlreiche Verfälschungen des Thees angeführt, welche schon beobachtet wurden. Es würde viel zu weit führen, hier auf dieselben einzugehen, besonders da die meisten Fälschungen von dem geübten Beobachter schon makroskopisch festgestellt werden können.

Übungsbeispiele über Thee.

1. Untersuchung der Blätter von *Lithospermum officinale*, des Steinsamenblattes, welches den sog. „böhmischen Thee" liefert.

2. Untersuchung des Blattes von *Epilobium angustifolium*, des Weidenröschenblattes.

3. Untersuchung des Blattes von Weidenarten.

Verfälschungen mit diesen drei Sorten von Blättern kommen verhältnismässig häufig vor. Nur selten dürften die folgenden Beimischungen im Thee sein: Eschenblätter, Schlehenblätter, Rosenblätter, Kirschblätter etc., und diese werden auch ohne jede Schwierigkeit schon makroskopisch festgestellt.

D. Kakao.

Die Samen (Bohnen) des Kakao, aus welchen das Kakaopulver hergestellt wird, besitzen eine lederig-brüchige Samenschale. Unter derselben findet sich ein dünnes Häutchen, der Rest des durch den Embryo aufgezehrten Nährgewebes, welches den grossen, mit dicken Keimlappen versehenen Embryo umhüllt. Die Samenschale (Kakaoschale) wird vor der Fabrikation des Kakao sorgfältig entfernt, ebenso auch das feine Häutchen. Während von ersterer in einem reinen Kakao fast niemals Spuren angetroffen werden, finden sich von dem letzteren stets Bruchstücke in geringer Menge im Kakaopulver. Es lässt sich auch niemals ganz entfernen, da es überall Fortsätze in die Ruminationsfalten der Kotyledonen hineinsendet.

Die Kotyledonen besitzen eine, aus flachen tafelförmigen Zellen gebildete Epidermis (Abb. 101), welche mehr oder weniger in der Längsrichtung der Kotyledonen gestreckt sind. Sie enthalten meist einen tafelförmigen Inhalt, welcher durch gelbbraune, kugelige Chromatophoren gefärbt, seltener (wohl durch Gerbstoffinhalt) dunkelbraun ist.

Dieser Epidermis entspringen zahlreiche, eigenartige Haare (früher Mitscherlich'sche Körperchen genannt), welche an der Basis aus einer Zellreihe bestehen, während sie nach oben zu meist allmählich zweireihig werden (Abb. 101, *a*).

Unterhalb der Epidermis (Abb. 100, *a*) findet sich das mit Reservenährstoffen erfüllte, dünnwandige, kleinzellige Parenchym der Kotyledonen. In den Zellen (*b*) treffen wir winzige, einzelne oder zu 2—4 zusammengesetzte Stärkekörner, welche eine Struktur nicht erkennen lassen, ferner in grosser Zahl nadelförmige Fettsäurekrystalle und endlich Aleuronkörner, welche aber meist sehr undeutlich und zur Charakteristik des Kakaopulvers ohne Belang sind. Einzelne der Parenchymzellen, die Pigmentzellen (*c*), fallen sehr durch ihren Inhalt auf, während sie in Form und Grösse sich absolut nicht von dem übrigen Parenchym unterscheiden. Man bemerkt in ihnen nämlich unregelmässige, grosse Klumpen, welche meist violett, seltener braun oder braungelb gefärbt sind und die sehr charakteristische Reaktionen geben. Mit Kalilauge werden sie blau-grün, mit Ammoniak bläulich, mit verdünnter Schwefelsäure blutrot, mit Eisenchlorid blauschwarz gefärbt.

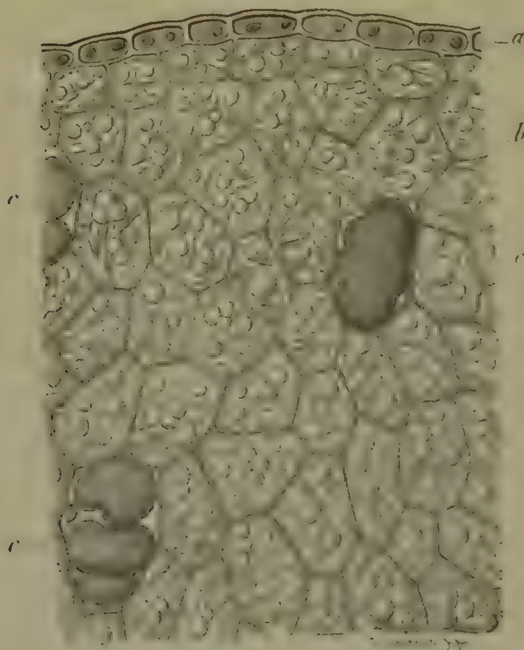


Abb. 100. Querschnitt durch den Kakaosamen. Vergr. ca. 300. — *a* Epidermis; *b* Parenchym, welches Stärke und Fettsäurekrystalle führt; *c* Pigmentzellen.

Untersucht man ein Kakaopulver in Wasser, so findet man in dem Präparate hauptsächlich die winzigen Stärkekörnchen oder Parenchymzellen mit Stärke, welche letzteren häufig zu grösseren Klumpen vereinigt bleiben. Ferner werden beobachtet Teile der dunkelbraunen Epidermis mit ihren tafelförmigen Zellen und als besonders charakteristische Bestandteile die auffallenden Haare des Kakao und die Pigmentzellen. Treten letztere in dem Pulver nicht

deutlich hervor, so braucht man nur eine der oben angegebenen Reaktionen anzuwenden, um sie sofort bemerken zu können. Nur sehr vereinzelt findet man im Pulver Bruchstücke der kleinen und spärlichen, die Kotyledonen durchziehenden Gefässbündel.

Fälschungen des Kakao.

Nach dem eben Dargestellten ist es wohl stets ein leichtes, festzustellen, ob ein Kakao rein oder mit anderen Pflanzenprodukten versetzt ist. Es dürfte deshalb kaum lohnen, einzeln auf die bisher beobachteten Fälschungen einzugehen.

Zusätze von Mehl verraten sich unter dem Mikroskop auf den ersten Blick, da sämtliche Handelsmehle bedeutend grössere Stärkekörner besitzen, als der Kakao, und sich auch meist sehr scharf vom Kakaomehl abheben.

Auf Zusatz von Kakaoschalen zum Kakaomehl lässt die grössere Menge relativ dickwandiger Zellen, ferner besonders auch die grössere Zahl der Gefässfragmente schliessen. Besonders bestimmend dürften in diesem Fall auch Pilzfäden und Pilzsporen sein (nach Schimper), da diese wohl durchweg an der Aussenseite der Kakaoschalen sich finden.



Abb. 101. Epidermis der Kakaokotyledonen in der Flächenansicht. Vergr. ca. 300. — *a* die eigentümlichen Haare (Mitscherlich'sche Körperchen).

Zusätze von Mineralstoffen zum Kakaopulver sind auf chemischem Wege festzustellen, lassen sich aber auch in manchen Fällen unter dem Mikroskop erkennen.

Schokolade.

Die reine Schokolade besteht aus Kakao und Zucker. Untersuchungen von Schokolade auf ihre Reinheit sind häufig sehr schwierig, weil alle Teile ausserordentlich fein gemahlen sind und weil fast allen Schokoladen

Gewürze (Vanille, Zimmt etc.) zugesetzt sind. Hier wird nur derjenige zu sicheren Resultaten kommen, welcher sich längere Zeit eingehend mit dieser Frage beschäftigt hat.

Es sei noch hervorgehoben, dass fast alle Schokoladen in mehr oder weniger grosser Menge Mehlzusätze enthalten, ohne dass diese schlechthin als Fälschungen zu bezeichnen sind.

E. Tabak.

Die Epidermiszellen des Tabakblattes (Abb. 102) zeigen keine charakteristischen Eigenschaften: Die Zellen der oberen Epidermis sind unregelmässig tafelförmig mit geraden Wänden, die der unteren Epidermis besitzen stark wellig verbogene Wände, Verhältnisse, wie wir sie bei sehr vielen Blättern vorfinden. Beide Epidermen, die obere oft in grösserer Zahl, zeigen jedoch Haarbildungen, welche für das Erkennen des Tabakblattes sehr wichtig sind und nur noch bei wenigen in Betracht kommenden Pflanzen vorkommen. Sie finden sich besonders häufig in der Nähe oder auf den grösseren Nerven des Blattes und sind dort auch stets in erster Linie aufzusuchen.

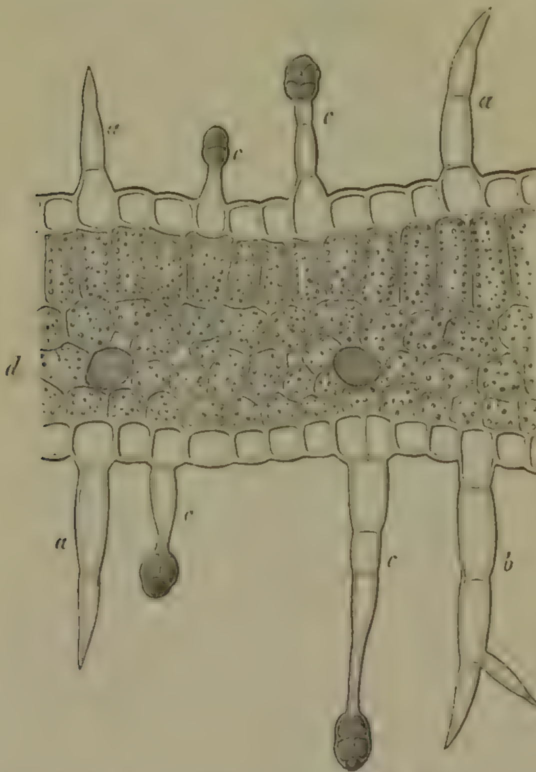


Abb. 102. Querschnitt durch das Tabakblatt. Vergr. 150. — *a* einfache Haare; *b* verzweigtes Haar; *c* Drüsenhaare; *d* Krystallsandzellen.

Besonders charakteristisch sind lange vielzellige Haare (*c*) mit einem aus wenigen oder ziemlich zahlreichen Zellen bestehenden Drüsenkopf, dessen Zellen einen meist gelblichen oder grünlichgelben,

selten weissen, ölartigen und deshalb lichtbrechenden Stoff führen. In diesen finden wir häufig kleinere Mengen von Krystallsand und winzige Oxalatdrusen. Neben diesen langen Drüsenhaaren findet man auch nicht selten kurze Drüsenhaare, deren Stiel nur aus einer einzigen Zelle besteht und deren wenigzelliger Kopf also nur unbedeutend über die Blattfläche herausragt. Endlich sind noch vorhanden einfache, sehr selten verzweigte, aus 3—5 Zellen bestehende, spitze Haare ohne Drüsenköpfe (*a*, *b*).

Der innere anatomische Bau des Blattes ist ein sehr einfacher. Auf der Oberseite findet sich stets eine Lage ziemlich kurzer und dicker Palissadenzellen, unterhalb welcher 3—4 Schichten eng zusammenliegender Schwammparenchymzellen liegen. In diesem Schwammparenchym trifft man zahlreiche, etwas gestreckte, graue oder schwarze Zellen, welche mit Krystallsand angefüllt sind, die sogenannten Krystallsandschläuche, welche als Charakteristicum für das Tabakblatt in den meisten Fällen dienen können.

Bei der Untersuchung des Tabaks empfiehlt es sich, wie in allen ähnlichen Fällen, eine grössere Menge aufzukochen, die weichen, ausgebreiteten Stücke genau mit einander und mit gleichartig behandelten sicheren Stücken von Tabakblättern zu vergleichen. Zweifelhafte oder aber beliebig herausgegriffene Stücke werden längere Zeit (1—3 Tage) in Chloralhydrat gelegt, bis sie hinlänglich durchsichtig geworden sind. Man erkennt dann an Stücken des Tabakblattes bei schwacher Systemvergrösserung die charakteristischen Haare, ferner die das Blatt nach allen Richtungen durchziehenden Gefässbündel und zwischen denselben die dunkelgrauen bis schwärzlichen Flecken, als welche sich die Krystallsandschläuche repräsentieren. Ferner sieht man bei Zuhilfenahme des Polarisationsapparates, wie Schimper zuerst erkannte, im Mesophyll gelbe Klumpen von wechselnder Grösse, welche Sphärokrystalle darstellen, und winzige vereinzelte Oxalatkrystalle.

Durch diese Charakteristica ist Tabak mit Sicherheit festzustellen. Häufig ist dies jedoch nicht leicht. An alten Blättern können die Haare nämlich schon fast sämtlich abgefallen oder so vertrocknet und zerdrückt sein, dass sie in ihrer Normalgestalt kaum oder nicht mehr zu erkennen sind. Und doch lässt sich das Tabakblatt auch nur nach Befund der Krystallsandschläuche und der Sphärokrystalle sicher feststellen.

Bezüglich der Fälschungen des Tabaks kann man wohl als allgemein gültig hinstellen: Schlechte oder schlechteste, resp. billige

Sorten des Tabaks sind fast durchweg durch Zusatz der Blätter anderer Pflanzen verfälscht. Besonders der Schnupftabak dürfte kaum jemals in reiner Form angetroffen werden. Im ersteren Falle ist der Zusatz natürlich in betrügerischer Weise geschehen, im letzteren dagegen absolut nicht; denn jeder Schnupfer weiss, dass er ein „Fabrikat" gebraucht, dessen Zusammensetzung Geheimnis des Fabrikanten ist, während der Raucher reinen, normal behandelten Tabak besserer oder geringerer Herkunft zu kaufen wünscht.

Auf die Fälschungen des Tabaks hier genauer einzugehen, würde viel zu weit führen, da hierüber ein besonderes Lehrbuch geschrieben werden könnte. Es sei nur im folgenden auf die wichtigsten und am schwersten festzustellenden Beimischungen aufmerksam gemacht.

Übungsbeispiele über Tabak.

1. Untersuchung von getrockneten Kartoffelblättern, allein und mit Tabak gemischt.

Die Feststellung von Kartoffelblättern im Tabak gehört zu den schwierigeren anatomischen Untersuchungen und wird häufig kaum oder nicht mit Sicherheit gelingen, während alle anderen Beimischungen zum Tabak viel leichter erkannt werden.

2. Untersuchung der getrockneten Blätter der Runkelrübe.

3. Untersuchung von getrockneten Kohlblättern.

4. Untersuchung von getrockneten Rosenblättern.

5. Untersuchung von getrockneten Kirschblättern, allein und mit Tabak gemischt.

F. Pfeffer.

Man unterscheidet im Handel zwei verschiedene Sorten des Pfeffers: schwarzen Pfeffer und weissen Pfeffer. Beide Sorten stammen von derselben Pflanze (*Piper nigrum*) und sind nur verschiedene Altersstadien und Behandlungszustände der Frucht jener.

Der schwarze Pfeffer besteht aus der unreifen Frucht von *Piper nigrum*, welche getrocknet ohne weitere Behandlung gebrauchsfähig ist.

Der weisse Pfeffer ist die reife Frucht von *Piper nigrum*, welche so lange in Wasser gelegt wird, bis sich die äussere Frucht-

schale leicht abreiben lässt. Es genügt also, den schwarzen Pfeffer genauer zu betrachten, um auch eine genügende Kenntnis des weissen Pfeffers zu erlangen.

Auf einem Querschnitt durch ein Korn des schwarzen Pfeffers beobachtet man folgenden Bau (vergl. Abb. 103).

Unter der kleinzelligen Epidermis (*a*) findet man eine einfache oder doppelte, nur an verhältnismässig wenigen Stellen unterbrochene

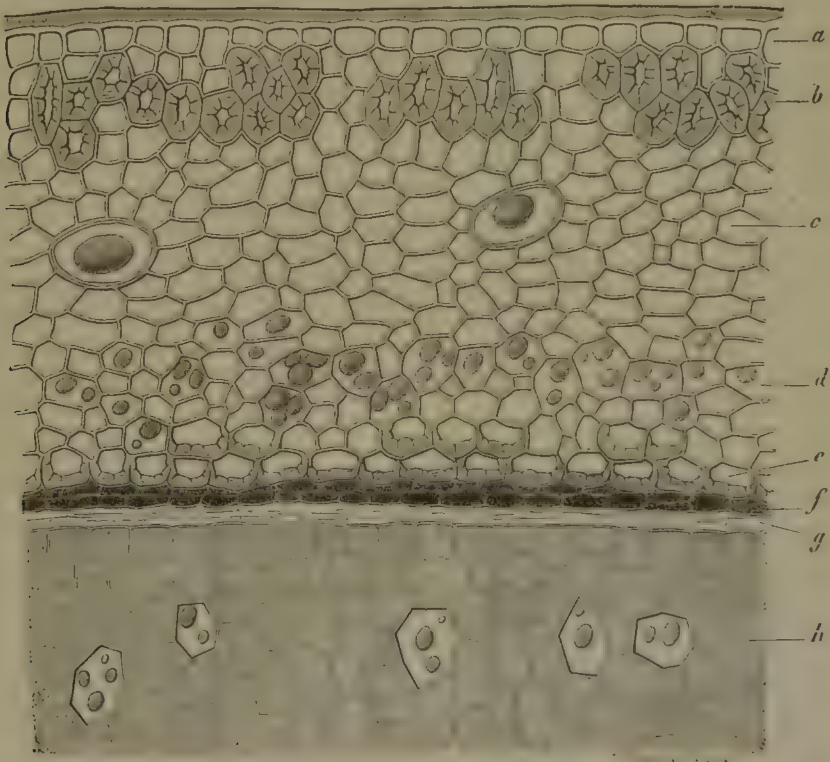


Abb. 103. Querschnitt durch die Frucht des schwarzen Pfeffers. Vergr. ca. 200. — *a* Epidermis; *b* äussere Steinzellenschicht; *c* Parenchym mit grossen Ölzellen; *d* inneres Parenchym, häufige kleine Öltröpfchen führend; *e* innere Steinzellenschicht, aus u-förmig verdickten Zellen bestehend; *f* braune Samenhaut; *g* hyaline Samenhaut; *h* stärkeführendes Nährgewebe mit reichlichen Ölzellen (die Stärke ist nur durch Punktierung angedeutet).

Lage von dickwandigen, stark getüpfelten Steinzellen, deren kleines Lumen mit rotbraunem Inhalt gefüllt ist (*b*).

Auf diese äussere Steinzellenschicht folgt nach innen eine breite Lage dünnwandigen Parenchyms (*c*), in welcher man hier und da grössere Öl- oder Harztropfen enthaltende Zellen mit dickeren Wänden beobachtet. Nach innen zu werden die Paren-

chymzellen allmählich etwas grösser und zeigen häufig einen Inhalt von kleineren Öltröpfchen (*d*). Auch findet man zwischen dem Parenchym hier und da kleine Gefässbündel verlaufen.

Die Parenchymschicht wird nach innen begrenzt von einer einschichtigen oder doppelten Lage von Steinzellen (*e*), welche u-förmig, d. h. nur auf der Innenseite verdickt sind, ähnlich wie die Endodermiszellen vieler Wurzeln.

Alle die bisher betrachteten Zellschichten gehören zur Fruchtschale. Es folgt nun nach innen der Samen, zunächst umgeben von zwei völlig zusammengedrückten Schichten dünnwandiger Zellen, der Samenschale, von denen die äussere Lage bräunlich oder braun gefärbt ist (*f*), während die innere völlig farblos ist (*g*). Die Samenschale umschliesst den mächtigen Nährgewebekörper, das Perisperm (*h*). Dieses besteht aus isodiametrischen, dünnwandigen Zellen, welche mit winzigen, kugeligen oder häufig durch den gegenseitigen Druck polygonal abgeplatteten, fest zusammenklebenden Stärkekörnchen dicht erfüllt sind. Zwischen diesen stärkeführenden Zellen sieht man häufig auch stärkelose Zellen, welche mit einem gelben Öl oder Harz erfüllt, sonst aber in keiner Hinsicht von den Stärkezellen verschieden sind.

Das Pfefferpulver des Handels ist fast durchweg, billigere Sorten stets, in grösserer oder geringerer Menge mit Zusätzen versehen, welche als Verfälschungen aufzufassen sind. Deshalb wird auf der Tafel und in der Küche fast stets ganzer Pfeffer verwendet, resp. werden die Pfefferkörner hier erst gemahlen.

Das Pfefferpulver ist nie ganz fein, sondern besteht aus kleineren und grösseren Partikelchen und dazwischen einem mehlartigen Pulver, das aber auch recht grobkörnig ist. Das Aussehen reinen Pfefferpulvers ist infolgedessen recht charakteristisch, besonders da die einzelnen Körnchen auch noch auffallend gefärbt sind.

Einzelne Partikelchen sind deutlich kastanienbraun gefärbt: diese stammen, wie die Untersuchung ergiebt, aus dem äusseren Teile der Frucht; wir finden an ihnen die Epidermis und besonders charakteristisch die gleichmässig stark verdickten gelben Steinzellen mit ihrem tiefbraunen Inhalt.

Ferner werden beobachtet gelbe bis hellgelbe Partikelchen im Pfeffermehl: die Untersuchung ergiebt, dass sie aus den inneren Teilen der Frucht- sowie der Samenschale bestehen, d. h. wir finden in ihnen die Schicht der u-förmig verdickten, hellen Steinzellen und die beiden Schichten der Samenschale, von denen

die äussere, wie wir oben sahen, bräunlich oder braun gefärbt ist. Diesen Partikelchen hängen häufig Fetzen von Parenchym an, welche grosse Öltropfen enthalten.

Endlich besteht das Pfefferpulver zum grössten Teil aus meist verhältnismässig kleineren Körnchen, dem zermahlenen Nährgewebekörper, welcher infolge seines reichen Stärkegehaltes weiss oder weissgrau erscheint. Gewöhnlich liegen in einem Partikelchen zahlreiche Zellen fest zusammen oder aber es finden sich einzelne Zellen, welche aus dem Verbande losgelöst sind. Sie zerbrechen leicht, da sie mit Stärke völlig ausgestopft sind und nur eine schwache Wand besitzen. Man findet deshalb zwischen den Partikelchen des Pfefferpulvers grössere Mengen der winzigen Stärkekörner, welche aus verletzten Zellen herausgefallen sind. Untersucht man ein grösseres Stückchen des Nährgewebekörpers genauer, so kann man meist sehr leicht zwischen den Stärkezellen einzelne gelbliche Ölzellen feststellen.

In feiner gemahlenem Pfefferpulver sind die einzelnen Stückchen mehr in ihre Zellelemente aufgelöst; doch trifft man solche Pulver im Handel nur äusserst selten.

Bei der Untersuchung des Pfefferpulvers (auf dieses braucht hier nur eingegangen zu werden, da Pfeffer in Körnern nur sehr schwer und leicht erkennbar gefälscht werden kann) wird man demnach am besten in folgender Weise vorgehen:

Eine bestimmte Partie des zu untersuchenden Pulvers wird auf eine matte schwarze Glasplatte ausgebreitet und mit einem gleichen Präparat sicher reinen Pfefferpulvers (eventuell selbst aus ganzen Pfefferkörnern herzustellen!) verglichen. Es wird sich zweifellos ergeben, ohne dass zunächst das Mikroskop herangezogen wird, höchstens bei Zuhilfenahme einer Lupe, ob das verdächtige Pulver Fremdstoffe enthält oder nicht. Diese werden aus dem Pulver herausgesucht und kommen einzeln zur mikroskopischen Durchforschung. Meist gelangt man so sehr rasch zu einem greifbaren Resultate.

Ist dies nicht der Fall oder will man die Untersuchung ganz genau durchführen, um gegen jede Fehlerquelle gesichert zu sein, so werden von dem Pfefferpulver mikroskopische Präparate angefertigt. Einzelne gelangen zur Untersuchung ohne vorhergehende Behandlung in Wasser, andere erst nach längerem Liegen des Pfeffers in Chloralhydrat oder Eau de Javelle. Zu allen diesen Präparaten werden Kontrollpräparate von echtem Pfeffermehl an-

gefertigt, welche dann stets zum Vergleiche herangezogen werden müssen.

Die wichtigsten Fälschungen des Pfeffers sollen im folgenden kurz besprochen werden.

Wichtigste Verfälschungen des Pfeffers.

1. Mehle.

Mehlzusätze sind unter dem Mikroskop im allgemeinen auf den ersten Blick festzustellen. Schwieriger sind zu erkennen die Mehle von Eicheln, ferner Hafer- und Reismehl.

2. Brot.

Sehr häufig wird Pfefferpulver in der Weise gefälscht, dass ihm Brot nach starkem Austrocknen und Mahlen beigemischt wird Auch diese Fälschung ist sofort festzustellen. Denn das Brot enthält oft noch ganz unversehrte oder nur wenig gequollene Stärkekörner, welche den Ursprung verraten. Ferner ist auch sehr charakteristisch, dass die unter dem Mikroskop fast ganz strukturlosen Brotpartikelchen bei Zusatz von Wasser rasch aufquellen, ferner dass sie bei Zusatz von verdünnter Jodlösung ganz allmählich eine ziemlich homogene violette Färbung annehmen.

3. Senf- und Rapssamen.

Senf wird weiter unten noch ausführlicher besprochen werden. Raps lässt sich in gestossenem Zustande kaum mit Sicherheit vom Senf unterscheiden. Es soll deshalb hier nur das Wichtigste über diese beiden häufigen Fälschungskomponenten hervorgehoben werden.

In den Mehlen, welche aus den Samen dieser beiden Pflanzen hergestellt werden, findet man grosse Mengen von Bruchstücken der Samenschale. Diese ist besonders durch ihre eigenartige Palissadenschicht charakterisiert (Abb. 109, *c*), welche sofort in einem Präparat auffallen muss, besonders wenn man dasselbe mit Schwefelsäure, Alkohol und Äther behandelt hat, was aber im allgemeinen gar nicht notwendig ist.

In Senf und Raps besteht der Hauptteil des Samens ferner nicht aus stärkehaltigem Nährgewebe, sondern aus einem von ölführenden Zellen aufgebauten Keimling. Es ist demnach selbstverständlich, dass sich in einem mit Raps oder Senf verfälschten Pfeffermehl Partikelchen, oft sogar recht ansehnliche Stückchen finden müssen, welche sich bei Zusatz von Jod nicht blau, sondern gelb oder zuletzt gelbbraun färben.

4. Erdnuss (*Arachis hypogaea*).

Aus dem Samen der Erdnuss wird ein Öl gepresst, das sehr vielfach verwendet und auch besonders häufig zur Verfälschung des Olivenöls gebraucht wird. Die Pressrückstände werden als Viehfutter sehr geschätzt, finden aber auch sehr häufig Verwendung als Verfälschung des Pfeffers.

Die Erdnuss besteht aus dem grossen, fleischigen, mit dicken Kotyledonen versehenen Embryo. Dieser ist zusammengesetzt aus dünnwandigen, sehr ölreichen Zellen, in welchen sich aber auch reichlich kleine runde Stärkekörner finden, welche sich auf den ersten Blick von den Körnern des Pfeffers unterscheiden lassen. Ganz besonders wichtig zur Erkennung der Erdnuss ist jedoch die Epidermis der Samenschale, deren Bruchstücke man in den Pressrückständen sehr reichlich vorfindet. Diese Oberhaut besteht aus tafelförmigen, vieleckigen Zellen, deren Wände in sehr auffallender Weise sägezahnartig verdickt sind (Abb. 104) und deren Inhalt dunkelrot bis rotbraun gefärbt ist.

Bei richtiger, genauer Untersuchung dürfte es also absolut keine Schwierigkeiten bereiten, einen Zusatz von Erdnussmehl zu Pfeffermehl mit Sicherheit festzustellen. Übrigens gehört der Pressrückstand der Erdnuss gerade zu denjenigen Fälschungsmaterialen des Pfeffers, welche auch makroskopisch schon bei eingehendem Durchsuchen der Pulverfragmente sich deutlich von den Pfefferpartikelchen unterscheiden lassen.

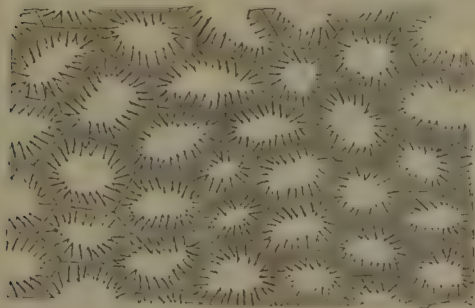


Abb. 104. Epidermis der Samenschale der Erdnuss in der Oberflächenansicht. Vergr. 150.

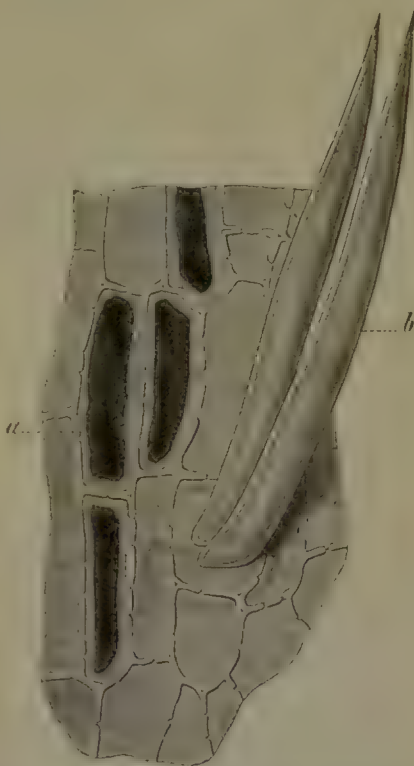


Abb. 105. Stück der Epidermis von der Samenschale der Sonnenblume. Vergr. 150. — *a* Zellen mit Pigmentklumpen; *b* die charakteristischen Doppelhaare. (Mit Benutzung der Abb. bei Möller).

5. Sonnenblumensamen (*Helianthus annuus*).

In neuerer Zeit kommt immer mehr die Kultur der Sonnenblume auf, aus deren Samen ein geschätztes Öl gepresst wird und deren als Viehfutter gebrauchte Pressrückstände sich auch zur Verfälschung des Pfefferpulvers verwenden lassen.

Für sie ist ganz besonders charakteristisch die Epidermis der Fruchtschale (häufig als Samenschale bezeichnet) und die ihr eingefügten Haare (Abb. 105). Die Epidermiszellen sind ziemlich gross und besitzen kräftige,

deutlich getüpfelte Wände. Meist führen sie keinen deutlich erkennbaren Inhalt. Häufig findet man jedoch zwischen den ungefärbten Zellen in grösserer oder geringerer Zahl Pigmentzellen (*a*), d. h. Epidermiszellen, die mit einer dunkelbraunen Masse erfüllt sind. Aus der Epidermis entspringen ziemlich lange, dünnwandige, einzellige Haare, welche in auffallender Weise stets gepaart stehen (*b*). — Auf die übrigen Zellelemente der Samenschale, sowie das ölführende Gewebe des Keimlings braucht hier nicht eingegangen zu werden, da die Epidermiszellen und Haare zum Erkennen der Sonnenblumensamen genügen.

6. Palmkern (*Elaeis guineensis*).

Die Rückstände des Palmkernsamens, welche nach erfolgter Ölpressung zurückbleiben, werden häufig dem Pfeffermehl beigemischt. Die Samenschale zeigt in unserem Falle kaum auffallende, leicht bemerkbare Eigenschaften. Dagegen sind die Zellen des Nährgewebes selbst charakteristisch gebaut. Ähnlich nämlich wie beim Kaffee sind dieselben mit sehr deutlich ins Auge fallenden, knotigen Zellwandverdickungen versehen. Die Zellen sind jedoch nicht isodiametrisch gebaut wie die des Kaffees, sondern mehr oder weniger längsgestreckt.

Auf Palmkernbeimengungen zum Pfeffermehl wird der Mikroskopiker in jedem Falle schon dadurch aufmerksam, dass zahlreiche Zellen beobachtet werden, welche nicht prall mit Stärkekörnern erfüllt sind. Dies gilt nicht nur für Palmkern, sondern auch noch für eine ganze Anzahl von Ölsamen, deren Pressrückstände zur Pfefferverfälschung verwendet werden, hier aber nicht eingehender betrachtet werden sollen.

6. Leinsamen (Abb. 106).

Da die Leinsamen sehr klein sind, trifft man im Leinsamen-Pressrückstande sehr zahlreiche Bruchstücke der Samenschale. Diese enthalten sehr charakteristische Zellpartien, die das Erkennen des Leinsamenmehls im Pfefferpulver ausserordentlich leicht machen.



Abb. 106. Stück von dem Querschnitt des Leinsamens. Vergr. 150. — *a* Cuticula; *b* schleimerfüllte Epidermis; *c* Parenchym; *d* Faserzellenschicht; *e* Schicht der stark zusammengedrückten Querzellen; *f* Schicht der Gerbstoffzellen; *g* Nährgewebe. (Mit Benutzung der Abb. bei Möller).

Die Epidermis (*b*) der Leinsamenschale besteht aus kleinen Zellen, deren starke Aussenwand in Wasser bekanntlich verschleimt. Unter dieser Epidermis liegt eine Schicht gelber, dünnwandiger, mehr oder weniger kugeliger Zellen (*c*), auf welche nach innen eine Schicht von ebenfalls gelben, dickwandigen, schlanken, deutlich getüpfelten Fasern (*d*) folgt. Nach innen fortschreitend treffen wir in der Samenschale ferner mehrere Schichten von dünnwandigem Parenchym (*e*), welche endlich von der charakteristischen Innenschicht (*f*) begrenzt werden. Diese besteht aus annähernd viereckigen

Zellen mit ansehnlichem, durch Gerbstoffgehalt braunem Lumen und weisser, schwach verdickter, sehr stark getüpfelter Wandung. Das Nährgewebe und der ansehnlich grosse Embryo enthalten keine Stärke, sind also mit dem Nährgewebe des Pfeffers nicht zu verwechseln.

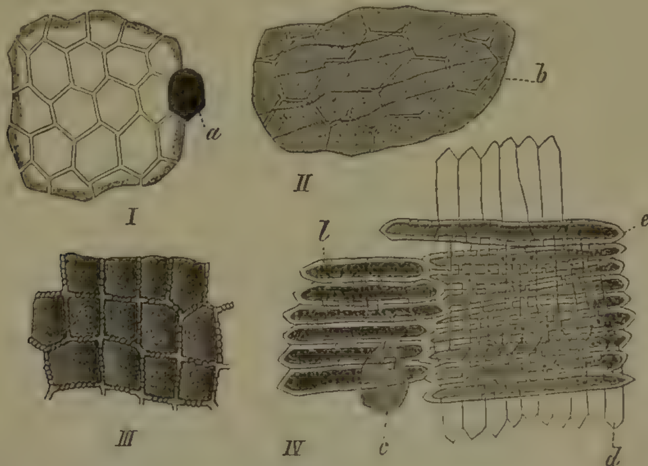


Fig. 107. Die wichtigsten Bestandteile des Leinsamenmehls. Vergr. 150. — I. Parenchym mit anhängendem Inhalt einer Gerbstoffzelle *a*. — II. Cuticula der Epidermis mit Sprunglinien *b*. — III. Gerbstoffzellen. — IV. Faserschicht *e* mit darüber hinweglaufenden Querzellen *d* und anhängender Epidermiszelle *c*. (Mit Benutzung der Abb. bei Möller.)

Besonders charakteristisch und leicht auffindbar, deshalb auch wesentlich diagnostisch wichtig sind im Leinsamenmehl (vergl. Abb. 107) die Schicht der Faserzellen mit den meist anhängenden gelben, dünnwandigen Parenchymzellen und die Innenschicht der Samenschale, deren weisse, stark getüpfelte Wandung sich scharf von ihrem braunen Inhalt abhebt.

7. Im Pfeffermehl finden sich endlich häufig als Fälschungen gemahlene **Spelzen von Gramineenfrüchten**, so besonders Reisspelzen, ferner **gemahlene „Kerne“ der Dattel** und des **vegetabilischen Elfenbeins, Olivenkernmehl, Mehl von Holz, verschiedenen Rinden** etc. etc., endlich auch **Mineralstoffe** der mannigfachsten Art.

Alle diese verschiedenen Bestandteile werden vom Mikroskopiker sofort im Pfeffermehl aufgefunden und nach einiger Übung auch leicht erkannt. Für die genauere Bestimmung dieser Beimengungen sei der Untersucher auf die ausführlichen Lehrbücher verwiesen, wo die meisten der bisher beobachteten Fälschungen eingehend besprochen werden.

Übungsbeispiele:

1. Man kaufe in einem kleineren Geschäft billiges Pfefferpulver und untersuche es auf seine Reinheit. Man wird in fast allen Fällen Beimischungen im Pulver vorfinden.

2. Man mische 8 Teile Pfefferpulver mit 2 Teilen Brotpulver und versuche sodann, durch makro- und mikroskopische Untersuchung ungefähr den Grad der Verfälschung zu erkennen.

3. Man fertige eine Mischung von 9 Teilen Pfefferpulver und 1 Teil Eichelmehl oder 1 Teil Reismehl. Es ist dann zu untersuchen, ob sich die Mischung erkennen und auch eine annähernde Schätzung der vorgenommenen Beimischung erzielen lässt.

4. Man stelle sich beliebige Mischungen von Pfeffermehl mit den Pressrückständen verschiedener Ölsamen her und versuche dann, ohne die Mischungen speziell zu kennen, eine in jeder Hinsicht befriedigende Feststellung zu erzielen.

G. Paprika.

Als Paprika oder als Spanischer Pfeffer werden die auffallenden Früchte mehrerer Arten der Solanaceengattung *Capsicum* bezeichnet, welche im Geschmack, besonders was die Schärfe anbetrifft, sehr von einander abweichen, im anatomischen Bau dagegen fast völlig übereinstimmen.

Die Fruchtwandung ist an der trockenen Frucht höchstens kartendick, quillt aber in Wasser rasch wieder auf. Die äusseren Epidermiszellen sind klein; sie besitzen eine sehr dicke Aussenwand und sehr stark getüpfelte, ansehnlich starke Radialwände. Sie sind erfüllt mit rotem Farbstoff und kleinen, oft winzigen, roten Öltröpfchen. Unter der Epidermis folgen zahlreiche Schichten von Parenchymzellen, welche von kleinen Gefässbündeln durchzogen werden und deren in den äusseren Partien ziemlich ansehnliche Wanddicke (Collenchym) nach innen zu immer mehr abnimmt. Einzelne von ihnen enthalten spärlich winzige Stärkekörner, die äusseren roten Farbstoff und Öltröpfchen.

Die innere Epidermis der Fruchtschicht ist sehr eigenartig gebaut. Im allgemeinen ist sie dünnwandig, ziemlich kleinzellig; aber ohne jede bestimmte Anordnung sind plötzlich Gruppen der Epidermiszellen ansehnlich verdickt und ihre geraden oder schwach wellig verbogenen Wände sehr stark getüpfelt (Abb. 108, III und IV).

Im Innern der aufgeblasenen Fruchtwandung liegen die zahlreichen, gelben Samen. Diese besitzen eine Samenschale, welche für das Erkennen des Paprikapulvers sehr wichtig ist (Abb. 108, I und II). Die Oberhaut der Samenschale nämlich besteht aus verhältnismässig grosslumigen Zellen, deren Innenwand sehr unregelmässig stark verdickt ist, während die Radial- und Aussenwände nur schwache oder

aber keine Verdickungen aufweisen, wie dies am besten Abb. 108, I und II zeigt. Diese Zellen werden von Möller nicht unzutreffend als „Gekrösezellen“ bezeichnet. Das übrige Gewebe der Samenschale ist dünnwandig parenchymatisch, ohne charakteristische Zellen.

Das Nährgewebe des Samens und der Embryo bestehen aus dünnwandigem Parenchym, welches reichlich Öl und Aleuron führt.

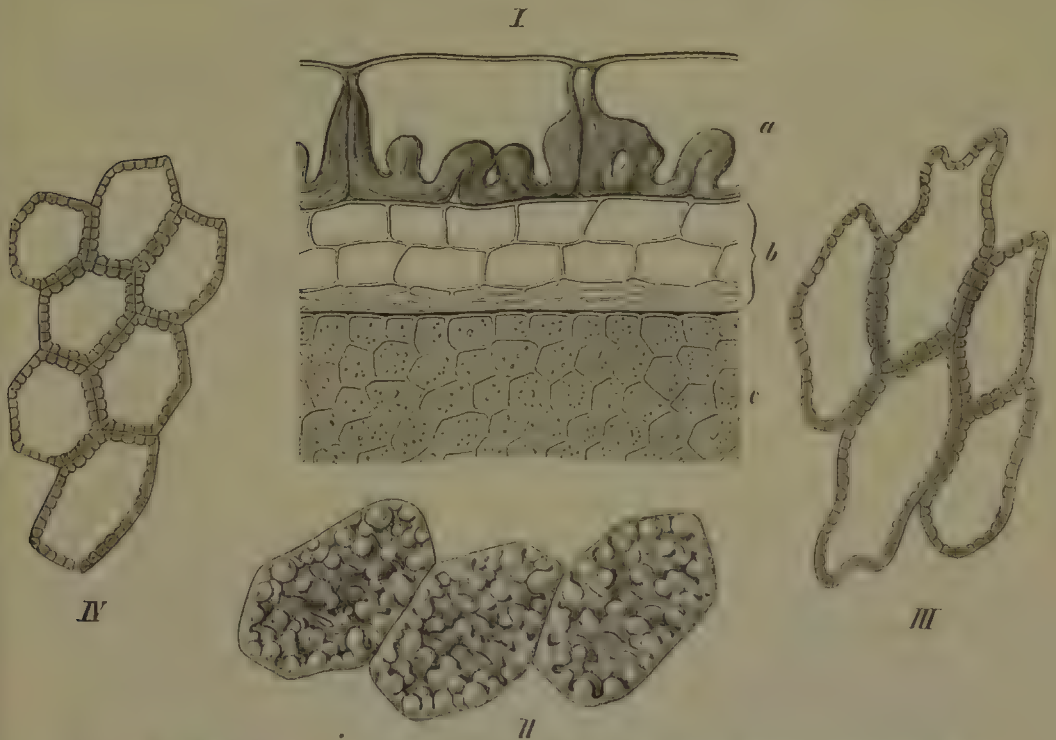


Abb. 108. Paprika. Vergr. ca. 250. — I. Stück eines Querschnitts durch den Samen. *a* Epidermis (Gekrösezellen); *b* Parenchym der Samenschale; *c* Nährgewebe. — II. Gekrösezellen in der Oberflächenansicht. — III. und IV. Mechanische Zellen aus der Innenepidermis der Fruchtwandung.

Das Paprikapulver enthält grosse Mengen von Parenchymfetzen, von denen die dünnwandigen, aus der mittleren Fruchtwand stammenden, so zerdrückt sind, dass man oft kaum noch ihre zellige Struktur erkennt, während andere sehr deutlich die dickwandige äussere Epidermis erkennen lassen, andere endlich die charakteristische innere Epidermis zeigen, bei welcher dünnwandige Partien mit ansehnlich dickwandigen, stark getüpfelten abwechseln. Das Präparat ist erfüllt mit den roten Öltropfen, welche aus den Parenchymzellen herausgefallen sind.

Sehr auffallend treten vor allem hervor die gelben Bruchstücke der Samenschale mit den Gekrösezellen, welche besonders charakteristisch für Paprika sind. Hier und da beobachtet man auch vereinzelte Gefässe der Fruchtwandung und winzige Stärkekörner.

Fälschungen des Paprikapulvers.

Das Paprikapulver wird ausserordentlich häufig gefälscht, so dass man, wie ich glaube, es als fast allgemein gültig aussprechen kann: Fast sämtliche billigeren Sorten von Paprikapulver sind mit anderen Bestandteilen pflanzlicher oder mineralischer Herkunft vermischt.

Trotz der grossen Menge von Fälschungen, welche für Paprika schon nachgewiesen wurden, braucht auf dieselben nicht näher eingegangen zu werden, da sie fast durchweg aus genau denselben bestehen, welche wir schon bei den Verfälschungen des Pfeffers kennen gelernt haben und die beim Paprika für den geübten Mikroskopiker ganz besonders leicht festzustellen sind. Die wichtigsten derselben seien im folgenden angeführt.

Übungsbeispiele über Paprikapulver.

1. Man kaufe in einer Drogenhandlung billiges Paprikapulver und untersuche es auf seine Reinheit. — Fast durchweg dürfte man Zusätze beobachten.

2. Man mische Lein- oder Rapsmehl oder überhaupt eines der Mehle von Pressrückständen Paprika in sehr geringen Dosen bei. — Fast auf den ersten Blick werden solche Beimengungen unter dem Mikroskop festgestellt, meist auch schon bei der ersten makroskopischen Untersuchung herausgefunden.

3. Man mische Paprikapulver mit dem Mehl irgend welcher Hölzer. — Wenn dies auch noch so fein gemahlen ist, wird es doch sofort erkannt, da im Paprikapulver nur verschwindend wenige Holzfragmente vorkommen.

4. Mischung von Paprikapulver mit Rindenpulvern. — Die Beimischung wird an den Steinzellen, den Bastfasern, den Krystalldrusen oder Einzelkrystallen erkannt, welche in fast allen Rinden reichlich vorkommen, dem Paprika jedoch fehlen.

5. Beimischung von Mehlen. — Diese fallen gleich ins Auge, da im Paprikapulver nur winzige Spuren von Stärke vorhanden sind.

6. Mineralische Beimengungen (Ziegelmehl). — Diese können nur teilweise direkt mikroskopisch nachgewiesen werden, sind jedoch vom Chemiker leicht festgestellt.

H. Senf.

Der Senf wird von den Samen einiger Cruciferen gewonnen, von denen besonders *Brassica nigra*, *Sinapis alba* und *Sinapis juncea* hervorgehoben sein sollen. Neuerdings kommen auch die Samen mehrerer orientalischer Arten von *Sinapis* im Grossen in den Handel, welche zum Teil an Güte den oben angeführten Senfarten weit nachstehen.

Alle diese verschiedenen Senfsorten lassen sich mikroskopisch unterscheiden, obgleich die Unterschiede oft nur sehr schwer zu finden sind und häufig eine eingehende Untersuchung erfordern. Es soll jedoch an dieser Stelle hierauf nicht eingegangen werden, da dies Spezialfälle sind; es soll nur gezeigt werden, wie es möglich ist, ein Senfpulver von Fälschungen zu unterscheiden.

Wie bei sehr vielen Samen liegen auch beim Senf die charakteristischen Elemente in der Samenschale, und da die Samen ja bekanntlich sehr klein sind, findet man im Senfpulver grosse Mengen dieser Epidermisbruchstücke (vergl. Abb. 109).

Die Epidermis der Samenschale (*a*) besteht aus mehr oder weniger isodiametrischen, auf dem Querschnitt fast quadratischen, auf dem Flächenschnitt vieleckigen, grossen, farblosen Zellen. Sie besitzen nur eine sehr dünne Cuticula und ein winziges Lumen, während der ganze übrige Raum von einem deutlich geschichteten Schleim erfüllt ist, welcher bei Wasserzusatz aus den Zellen heraustritt.

Unter der Epidermis folgt ein ein- oder zweischichtiges Gewebe von grossen Parenchymzellen, welche sich bei den verschiedenen Senfarten abweichend verhalten, für unsere Frage aber als nicht charakteristisch im Senfmehl unberücksichtigt bleiben sollen (*b*).

Auf diese Parenchymschicht folgt nach innen eine sehr auffallende Zellschicht, welche man die Palissadenschicht genannt hat (*c*). Sie setzt sich zusammen aus kurz säulenförmigen, auf der Innenseite u-förmig verdickten, aussen dünnwandigen Zellen, welche hauptsächlich den Farbenunterschied der Senfsamen bedingen. Denn beim weissen Senf sind sie weiss oder weissgelb, beim schwarzen Senf dunkelbraun gefärbt. Auf Flächenschnittsbildern, die man im Senfmehl sehr häufig beobachtet, ist die Palissadenschicht leicht erkennbar an ihren dicken Wänden und ihren winzigen Zellöffnungen.

Es folgt weiter nach innen eine mehrschichtige Partie von sehr dünnwandigen, in den reifen Samen völlig zerdrückten und fast unkenntlichen Zellen, welche beim schwarzen Senf braun gefärbt, beim weissen Senf farblos sind (*d*). Sie sind für das Erkennen des Senfpulvers unwichtig. Geradeso gebaut und deshalb wenig auffallend ist die innerste Partie der Samenschale, welche stets ungefärbt ist (*f*). Zwischen diesen beiden letzteren Partien der Samenschale liegt nun aber noch eine sehr charakteristische Schicht, welche man die Plasmaschicht nennt (*e*). Sie setzt sich zusammen

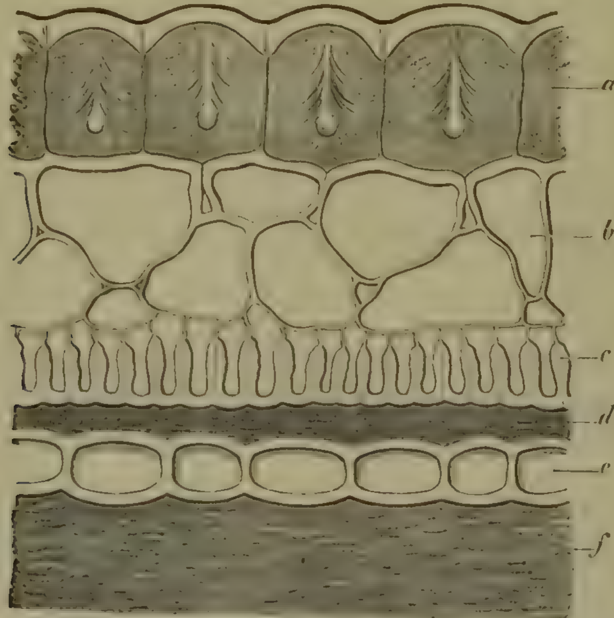


Abb. 109. Querschnitt durch die Samenschale des weissen Senf. Vergr. 300. — *a* Epidermis; *b* collenchymatisch verdicktes Parenchym; *c* Palissadenzellenschicht; *d* zerdrückte Parenchymschichten; *e* Plasmaschicht; *f* zerdrückte Parenchymschichten.

aus ansehnlich grossen, ziemlich dickwandigen, fest verbundenen, rundlichen Zellen, die mit einem glänzenden, körnigen Protoplasma erfüllt sind. Diese Schicht ist für das Erkennen des Senfpulvers besonders deshalb wichtig, weil beim Zerkleinern der Senfkörner sich gewöhnlich die Samenschale oberhalb der Plasmaschicht in zwei Partien spaltet und so die Fetzen der inneren Partie sehr deutlich die glänzend weisse Plasmaschicht erkennen lassen.

Der von der Samenschale umschlossene Embryo besteht aus kleinen, dünnwandigen, reichlich Öl und Aleuronkörner führenden Zellen.

Für das Erkennen des Senfpulvers sind demnach besonders charakteristisch die Palissadenschicht, die Epidermis und die Plasmaschicht der Samenschale; aber auch das Gewebe des Embryo, das keine Spur von Stärke enthält und den Hauptteil des Mehles darstellt, ist zu berücksichtigen. Senfpulver dürfte am besten erst in Alkohol untersucht werden. Hat man die Epidermiszellen aufgefunden, welche sich als weisse Schüppchen repräsentieren, so braucht man dem Präparate nur vom Rande her Wasser zuzusetzen, um recht rasch das Aufquellen des Schleimes beobachten zu können. Zur Untersuchung der Palissaden- und Plasmaschicht bringt man Senfpulver am besten in Quellungsmittel (Chloralhydrat oder Kalilauge). Dann findet man gewöhnlich die Epidermis gar nicht mehr, da sie fast vollständig verquollen ist. Die übrigen Elemente, besonders die Palissadenschicht, treten jedoch um so deutlicher hervor.



Abb. 110. Kurkumastärke. Vergr. ca. 350.

Die Untersuchung der Senffälschungen ist zum Teil eine sehr leichte, zum Teil eine äusserst schwierige und oft zu keinem sicheren Resultate führende. Letzteres gilt besonders von dem Zusatz von Rapsmehl zu Senfmehl, welcher kaum mit vollster Sicherheit oder wenigstens erst nach einer sehr lange andauernden, mühsamen Untersuchung festgestellt werden kann.

Die folgenden, sehr häufigen Beimischungen zum Senfmehl werden dagegen sehr leicht erkannt.

Übungsbeispiele über Senf.

1. Mischung von Senf mit verschiedenen Mehlarten.
2. Zusatz von Kurkumamehl zu Senfmehl (vergl. Abb. 110).

Das Kurkumamehl wird erst nach einem vorausgegangenen Röstungsprozess verwendet. Infolgedessen sind fast seine sämtlichen Stärkekörner verkleistert und lassen sich unter dem Mikroskop nur schwer direkt erkennen. Jodzusatz macht jedoch die Beimischung sofort ins Auge fallend.

3. Zusatz von Leinkuchenmehl zu Senfmehl.

Dieser häufig zu beobachtende Zusatz lässt sich verhältnismässig leicht nachweisen, da die Samenschale des Leins durchaus verschieden ist von derjenigen des Senf.

4. Zusatz anderer Mehle von sog. Ölkuchen zu Senfmehl.

Es ist festzuhalten, dass man nicht alle diese Beimischungen (z. B. von Mehl und Kurkuma, ferner auch von zahlreichen Gewürzen) als Fälschungen auffassen darf, da sie bezwecken, dem Senf einen bestimmten „Gehalt" oder aber Farbe und feinen Geschmack zu verleihen. Nur wenn sich Ölkuchenrückstände im Senfmehl finden, oder wenn „reines Senfmehl" mit jenen Bestandteilen versetzt ist, dürfte von Fälschung zu sprechen sein.

Über die Bestimmung des Senföls s. S. 94.

I. Gewürznelken.

Die Gewürznelken, häufig auch einfach „Nelken" genannt, sind so charakteristische Gebilde, dass auf ihre Beschreibung nicht näher eingegangen zu werden braucht. Es sind bekanntlich die Knospen der Myrtacee *Caryophyllus aromaticus*, welche vor dem Blühen von den Bäumen abgenommen werden. Die Gewürznelken bestehen also aus dem unterständigen, stielförmigen Fruchtknoten, den kurzen Kelchblättern und den über den zahlreichen Staubblättern noch zusammengefalteten Blumenblättern.

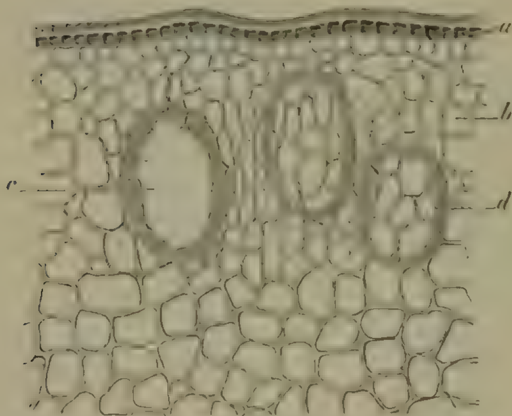


Abb. 111. Querschnitt durch das Receptaculum (unterständigen Fruchtknoten) der Gewürznelke. Vergr. ca. 150. — *a* Epidermis; *b* Parenchym; *c* Öldrüse, nicht ganz in der Mitte durchschnitten; *d* Öldrüsen, welche nicht angeschnitten und noch vom Parenchym bedeckt sind. (Mit Benutzung der Abb. bei Möller.)

Nur äusserst selten kommen im deutschen Handel die Gewürznelken in Pulverform vor. Sie werden stets in ganzer Form verwendet, und es ist deshalb unnötig, auf ihre genauere Anatomie einzugehen. Es mögen folgende Angaben genügen:

Im Pulver der Gewürznelken findet man keine Spur von Stärke.

Sehr häufig sind dagegen Parenchymstücke, welche bei geeigneter Aufhellung die bekannten Öldrüsen der Myrtaceen erkennen lassen, ferner Gefässbündel mit sehr engen Spiralgefässen und zahlreiche Drusen von Kalkoxalat. Spärlich sind im Pulver auch Bastfasern anzutreffen.

Auf Fälschungsmittel braucht hier nicht eingegangen zu werden, einmal wegen des seltenen Vorkommens des Gewürznelkenpulvers und dann weil alle Fälschungen bei dem so ausserordentlich einfachen Bau der Nelken mit Leichtigkeit erkannt werden müssen.

Über die Prüfung des Nelkenöls s. S. 96.

K. Piment.

Dieses Gewürz, welches auch häufig „Neugewürz“, „Nelkenpfeffer“ oder „englisches Gewürz“ genannt wird, besteht aus den reifen Früchten der Myrtacee *Pimenta officinalis*. Die Früchte sind ungleich gross, durchschnittlich von doppelter bis vierfacher Grösse eines Pfefferkorns, kugelig, braun bis schwarzbraun, mit schwach gekörnelter Oberfläche, an der Spitze von vier kurzen, etwas verhärteten Kelchblättern gekrönt. Im Innern enthalten die Früchte zwei Fächer mit je einem Samen. Der Geschmack ist stark aromatisch und erinnert an den der Gewürznelken.

Die Früchte sind sehr leicht zu erkennen und können auch in ganzer Form, in welcher sie fast durchweg im Handel vorkommen, kaum gefälscht werden. Nur selten findet man dieses Gewürz in gepulverter Form. Es soll deshalb auch nur kurz auf dasselbe eingegangen werden.

Im Pimentpulver findet man hier und da kurze, stark verdickte, einzellige Haare mit braunem Inhalt, die der kleinzelligen Fruchtoberhaut entstammen. Das Gewebe des unter der Epidermis liegenden Perikarps, der Fruchtschicht, besteht zum grössten Teil aus braunem Parenchym, dessen äussere Partien sehr zahlreiche grosse Öldrüsen enthalten, während die inneren Schichten sehr viele grosse, dickwandige, aber doch weitlumige Steinzellen mit sehr stark getüpfelter, weisser Wand aufweisen. Die Scheidewand der Fruchtfächer ist nur sehr dünn und besteht aus feinwandigem Parenchym, das von kleinen Gefässbündeln durchzogen wird und spärliche Steinzellen und in sehr reicher Zahl winzige Drusen von Kalkoxalat enthält. Die Samenschale der beiden Samen besteht aus dünnwandigen Zellen,

welche zum grössten Teil mit einem eigenartigen, rotbraunen, festen Inhalte erfüllt sind. Der verhältnismässig grosse, den Samen ganz ausfüllende Embryo besteht aus dünnwandigem Parenchym, das ziemlich reichlich mit winzigen Stärkekörnern erfüllt ist und an seiner Peripherie die normalen Öldrüsen der Myrtaceen aufweist. Die Stärkekörner sind einfach oder zu wenigen zusammengesetzt, concentrisch geschichtet und besitzen in ihrer Mitte eine deutliche, feine Kernhöhlung.

Das Pulver des Pimentes ist gewöhnlich nicht fein genug, auch häufig so stark gebräunt, dass man meist erst nach Behandlung mit Aufhellungsmitteln sicher beobachten kann. Dann fallen besonders stark die zahlreichen charakteristischen Steinzellen der Fruchtschicht auf, ferner die eigenartigen Parenchymzellen der Samenschale mit ihrem festen, braunen Inhalt, welcher sich auch sehr häufig aus den Zellen herausgefallen vorfindet, weiter die kurzen, dickwandigen Haare der Fruchtoberhaut, endlich auch, falls grössere Parenchymverbände erhalten sind, die braunen Öldrüsen des Perikarps, deren grünlich-gelbes Öl sich sehr oft in den Präparaten unliebsam bemerkbar macht.

In Präparaten, welche mit Aufhellungsmitteln nicht behandelt sind, findet sich zwischen den grösseren Trümmern sehr reichlich Stärke.

Verfälschungen des Pimentes.

Wie fast alle Gewürze, so wird auch der Piment häufig mit minderwertigen Stoffen vermengt und gefälscht. Doch sind alle diese Fälschungen für den geübten Mikroskopiker meist sehr leicht aufzudecken, da eben die Bestandteile des Pimentes sehr charakteristische sind.

Übungsbeispiele.

1. Untersuchung von Piment nach Zusatz von verschiedenen Mehlen.

2. Mischung von Pimentmehl mit dem Mehl von Nelkenstielen (diese letzteren sehr leicht an der grossen Menge von Bastfasern zu erkennen, die dem Piment ganz fehlen).

4. Mischung von Piment mit Dattelkernmehl oder mit dem Mehl von Nussschalen.

4. Untersuchung von Pimentpulver nach erfolgter Beimischung von Holzmehl.

L. Zimmt.

Diese bekannte Droge besteht aus der Rinde verschiedener Arten der Gattung *Cinnamomum* (*Lauraceae*) und wird je nach der Abstammung oder der Behandlung in verschiedene Sorten eingeteilt.

Die beste und auch weitaus teuerste Sorte, der Ceylon-Zimmt, stammt ab von *Cinnamomum ceylanicum*, einem Baum, der hauptsächlich auf Ceylon kultiviert wird. Diese Sorte findet sich im Handel fast stets als die bekannten hellgelben bis bräunlichen, kaum fingerdicken Rollen, welche aus der äusserlich geschabten und deshalb sehr dünnen (nur bis $^{1}/_{2}$ mm dicken), brüchigen Rinde bestehen. Meist findet man mehrere Rindenrollen in einander gesteckt.

Der gleichfalls aromatische Chinesische Zimmt stammt ab von *Cinnamomum Cassia*, welcher Baum im südlichen China heimisch ist. Dieser Zimmt kommt auch meist von chinesischen Häfen aus zur Verschiffung. Er ist viel dicker (oft bis 2 mm dick), ist dementsprechend auch nicht stark eingerollt und bildet meist halb oder ganz geschlossene Röhren. Ihre Behandlung ist lange nicht so fein wie diejenige des Ceylonzimmts, d. h. die oberflächliche Kork- und Rindenschicht wird nicht oder wenigstens meist nur unvollkommen abgeschabt, so dass die Oberfläche neben braunen Partien häufig auch matte, graue Flecken zeigt, häufig sogar ganz grau ist.

Die dritte Sorte, weitaus die schlechteste, der Holzzimmt oder Malabarzimmt, besteht aus schlecht behandelten Stücken der Rinde von *Cinnamomum ceylanicum* oder *C. Cassia*, sehr wahrscheinlich aber auch von anderen Arten der Gattung *Cinnamomum*, deren Rinde lange nicht die Feinheit der beiden ersteren besitzt. Er ähnelt im Äusseren gewöhnlich sehr schlechtem China-Zimmt, ist nicht oder nur wenig geschabt und hat nicht den feinen Geschmack der anderen beiden Sorten.

Die verschiedenen Zimmtsorten unterscheiden sich anatomisch nur in wenigen Punkten. Sie kommen im Handel meistens in ganzer Form vor und sind so verhältnismässig leicht auseinanderzuhalten. Auch die Trennung der Pulver von Ceylon- und Chinazimmt ist nicht schwierig, da sich die Stärkekörner in der Grösse sehr wesentlich unterscheiden. Da jedoch der schlechteste Zimmt, der Holzzimmt oder Malabarzimmt, sicherlich, wenigstens zum Teil, denselben Ursprung hat wie jene und dieser natürlich weitaus am

häufigsten gepulvert wird, so ist die Scheidung der Pulversorten oft eine sehr illusorische.

Zur Demonstration des anatomischen Baues der Zimmtrinde

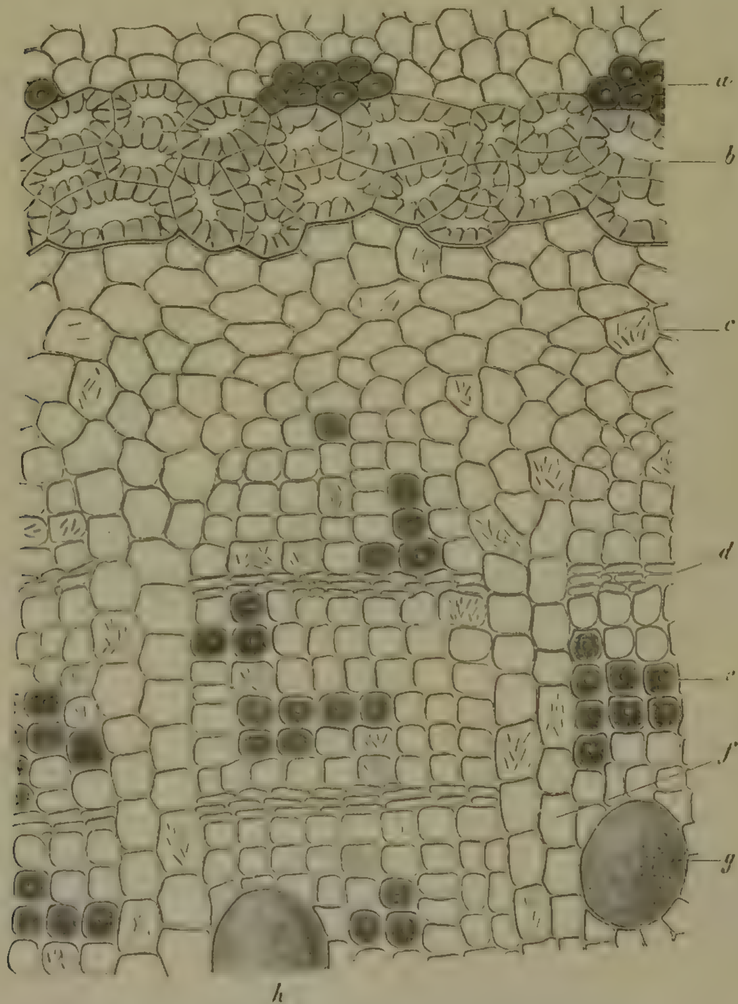


Abb. 112. Querschnitt durch die Rinde des Ceylon-Zimmt. Vergr. 150. — *a* Bastfasern; *b* Steinzellring; *c* Parenchym der primären Rinde; *d* ältere und etwas zusammengedrückte Siebröhrenpartien; *e* Bastfasern der sekundären Rinde; *f* Markstrahlen; *g* und *h* Schleimzellen. — In der Figur wurde die das ganze Gewebe erfüllende Stärke weggelassen; dagegen wurden die Krystallnädelchen gezeichnet.

eignet sich am besten ungeschabte China-Zimmtrinde, da an dieser auch die äusseren Rindenschichten vorhanden sind.

Im Kork wechseln auffallende dickwandige Partien (Steinkork)

mit sehr dünnwandigen regelmässig ab. In der primären Rinde liegen aussen einzelne oder zu kleinen Gruppen vereinigte Steinzellen, welche nicht sehr stark verdickt sind und ein ansehnliches Lumen und starke Tüpfelung aufweisen. An der Innengrenze der primären Rinde (vergl. auch Abb. 112) bilden diese Steinzellen einen ziemlich geschlossenen Ring (*b*), welcher aber an zahlreichen Stellen von Parenchym unterbrochen wird. Zwischen den Steinzellgruppen dieses Ringes finden sich häufig auch Bündel von Bastfasern (*a*), welche auf Längsschnitten durch ihre schmal spindelförmige Gestalt und die sehr dicke, ungetüpfelte Wandung auffallen. Kurz unterhalb des

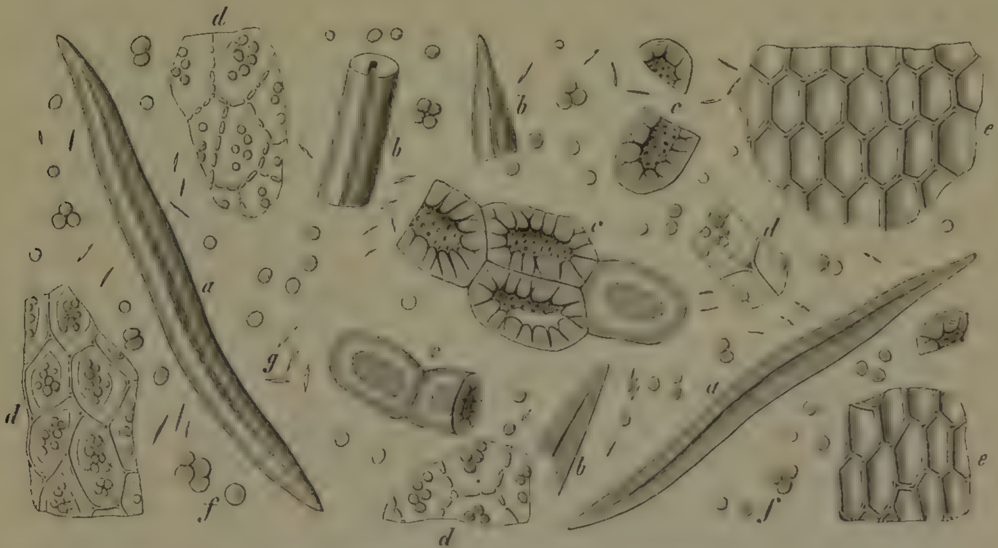


Abb. 113. Pulver des chinesischen Zimmt. Vergr. 150. — *a* Bastfasern; *b* Bruchstücke derselben; *c* Steinzellen; *d* Parenchym mit Stärke; *e* Steinkorkpartien; *f* Stärkekörner; *g* winzige Krystalle.

mechanischen Ringes beginnt die sekundäre Rinde, das Leptom oder Phloem, charakterisiert durch das Vorkommen von (allerdings schwer erkennbaren) Siebröhren (*d*) und die schmalen, sich nach aussen schwach erweiternden Markstrahlen (*f*). Auch in der sekundären Rinde finden sich Bastfasern, aber seltener in Bündeln, meist hier und da vereinzelt zwischen den zarten Zellen liegend (*e*).

In der primären und sekundären Rinde sind überall zerstreute grössere und manchmal etwas längsgestreckte Parenchymzellen nachzuweisen, welche von einem farblosen oder gelblichen Inhalte dicht erfüllt sind. Es sind dies Schleimzellen (*g*, *h*), welche für die

Zimmtrinde charakteristisch sind. Die mit gelblichem, oft klumpigem Inhalt erfüllten Zellen werden auch häufig als Ölzellen bezeichnet, welche ja in den Blättern aller *Lauraceae* vorkommen. Möller betrachtet jedoch den Inhalt jener Zellen wohl mit Recht „als einen balsamischen Schleim oder eine Art von Gummiharz". Die gewöhnlichen Parenchymzellen der Zimmtrinde enthalten, wie auch die Markstrahlzellen, reichlich Stärke. Die Stärkekörner sind sehr klein, einzeln oder zu wenigen (bis zu 4) zusammengesetzt, rundlich oder mehr oder weniger scharfkantig und lassen stets einen deutlichen, kleinen Kernpunkt erkennen. Zahlreiche Parenchymzellen enthalten winzige prismatische Kryställchen von Kalkoxalat in grosser Menge. Das ganze Gewebe ist infolge seines reichen Gehaltes an Gerbsäure braun gefärbt.

Wie oben hervorgehoben wurde, ist bei dem Ceylon-Zimmt die primäre Rinde zum grössten Teil durch Abschaben entfernt. Nur der mechanische Ring ist meist vollständig erhalten, besonders aus dem Grunde, weil hier der Ring ein vollständig geschlossener ist und nicht von Parenchymstreifen unterbrochen wird (Abb. 112, *b*), wie beim Chinesischen Zimmt. Die Stärkekörner des Ceylon-Zimmts sind beträchtlich kleiner als die der Chinesischen Droge. Denn während sie bei jener fast durchweg 6 μ betragen und nur selten diese Grösse überschreiten, sind die Stärkekörner des Chinesischen Zimmts gewöhnlich über 8 μ gross und erreichen nicht selten 20 μ im Durchmesser.

Der Holzzimmt oder Malabarische Zimmt stimmt, wie nach dem oben Gesagten selbstverständlich ist, teils mit dem Chinesischen, teils mit dem Ceylon-Zimmt im anatomischen Bau überein, teils weicht er in manchen untergeordneten Punkten von beiden ab, wenn er eben von anderen Arten der Gattung *Cinnamomum* gewonnen wurde.

Im Zimmtpulver werden wir folgende Elemente als charakteristisch zu erwarten haben (vergl. Abb. 113): Parenchymfetzen, häufig mit Steinzellen und Bastfasern untermischt und die grossen Schleimzellen manchmal deutlich zeigend, einzelne Bastfasern und Bruchstücke derselben, einzelne oder zu Gruppen zusammenliegende Steinzellen, grosse Mengen der winzigen Stärkekörner. Bei genauer Untersuchung wird man auch in Präparaten, welche nur wenig von dem Zimmtpulver enthalten, die kleinen Kalkoxalatkrystalle nachweisen können, die natürlich am leichtesten mit Hilfe des Polarisationsapparates gefunden werden.

Die zur Verwendung kommenden Fälschungsmittel sind sämtlich solche, die schon an anderen Stellen besprochen wurden. Sie können im folgenden kurz angeführt werden.

Übungsbeispiele über Zimmtpulver.

1. Mischung von Zimmt mit verschiedenartigen Mehlen.

Die Fälschung ist sehr leicht nachzuweisen, da ja die Stärkekörner des Zimmts sehr charakteristisch sind und von denen der in Betracht kommenden Mehle stark abweichen.

2. Mischung von Zimmtmehl mit Brot- oder Brotrindenmehl.

Vergl. oben S. 376.

3. Mischung von Zimmtmehl mit dem Pulver verschiedener Ölkuchen (Raps, Lein etc.).

Vergl. oben S. 376 ff.

4. Mischung von Holzmehl mit Zimmtmehl.

Im Zimmt fehlen Gefässe und Tracheiden, die in jedem Holze reichlich vorhanden sind.

5. Mischung von Zimmtmehl mit Baumrindenmehl.

Fast sämtliche Rinden enthalten reichlich Oxalatdrusen oder aber Oxalatkrystalle, die von denjenigen des Zimmts verschieden sind.

6. Mischung von Zimmtmehl mit Mineralstoffen.

In Präparaten mit fein verteiltem Zimmtpulver wird man bei genauer Untersuchung die meisten Mineralbeimischungen leicht erkennen können. Die genauere Feststellung derselben muss dagegen dem Chemiker überlassen bleiben.

Über die Prüfung des Zimmtöls s. S. 95.

M. Safran.

Das als Safran bekannte, sehr kostbare Gewürz besteht aus den Narben des *Crocus sativus*, welche zur Blütezeit vom oberen Ende des Griffels abgepflückt werden (vergl. Abb. 114). Häufig gelangen aber auch mehr oder weniger grosse Stücke des wertlosen Griffels in die Ware. Nur äusserst selten kommt Safran in Pulverform in den Handel, fast durchweg besteht die Ware aus den unzerkleinerten charakteristischen Narben, welche gleich nach Entnahme aus den Blüten getrocknet worden sind.

Es soll deshalb nur kurz auf den anatomischen Bau des Safrans eingegangen werden, besonders da die Wichtigkeit der Droge immer mehr abnimmt und dieselbe unzerkleinert fast ohne weiteres erkannt wird.

Die Safrannarbe ist sehr einfach gebaut. Sie besteht aus dünnwandigen, ohne Intercellularen dicht zusammenliegenden, mehr oder weniger langgestreckten Parenchymzellen, welche von einem leuchtend roten Farbstoff erfüllt sind. Dieser Farbstoff löst sich sofort in Wasser, Alkohol, Glycerin etc. mit gelber Farbe und umgiebt dann die Schnitte und Bruchstücke,



Abb. 114. Safran. — I. Die ganze Narbe, schwach vergrössert. — II. Ein Narbenschenkel in stärkerer Vergrösserung. — III. Stück einer Narbe mit den Narbenpapillen; Vergr. ca. 50.

während in den Zellen meist nur winzige, farblose Körnchen zurückbleiben.

Die Epidermis unterscheidet sich in den unteren Partien der Narben in nichts von den inneren Parenchymzellen. Nach oben zu sieht man jedoch immer häufiger die Epidermiszellen zu mehr oder weniger langen, einzelligen Narbenpapillen (Abb. 114, III) ausgezogen, zwischen welchen sich hier und da vollständig kugelige, glatte Pollenkörner vorfinden.

Im Innern der Griffelbruchstücke und Narben sieht man vereinzelt dünne Gefässbündel verlaufen, an welchen besonders die Spiralgefässe auffallen.

Verfälschungen oder Surrogate des Safran.

Da Safran eine der teuersten Drogen darstellt, wird derselbe sehr häufig gefälscht. Und zwar wird nicht nur das Safranpulver mit anderen Pflanzenteilen vermischt, sondern auch die durch den Trocknungsprozess stark verkrümmten und eingeschrumpften Safrannarben werden mit auf künstlichem Wege gleichartig präparierten und gefärbten Blüten oder Blütenteilen anderer Pflanzen vermengt. Die Präparation derartig behandelter Blüten einzelner Compositen, z. B. der Ringelblume (*Calendula officinalis*) und der Saflorblume (*Carthamus tinctorius*), aber auch der Blüten und Blütenteile anderer Pflanzen, ist häufig eine so gelungene, dass es nicht möglich ist, ohne vorhergehende Behandlung die Fälschung aufzudecken.

Der Zusatz fremder Stoffe wird jedoch sofort erkannt, wenn man Partien der Droge in Wasser aufweicht. Es ist dann ein leichtes, die charakteristische Safrannarbe von den aufgeweichten und aufgerollten Kompositenblüten zu unterscheiden. Ferner ist im Wasser jedes Bruchstück der Crocusnarbe von einem deutlichen gelben Hof umgeben, während sich die künstlichen oder natürlichen Farben der Blüten oder Blütenteile im Wasser nicht oder nur sehr langsam und gewöhnlich mit anderer Färbung lösen.

Reines Safranpulver färbt Wasser sofort gelb. Es besteht aus Fetzen farbloser (wenn ganz durch Wasserzusatz entfärbt) oder gleichmässig gelber (wenn nur wenig extrahiert), dünnwandiger Parenchymzellen, zwischen welchen man häufig die feinen Gefässbündel mit ihren Spiralgefässen deutlich erkennen kann. Die Zellen enthalten keinen Inhalt oder nur sehr selten winzige weisse Körner. Die Epidermis der Gewebefetzen läuft häufig in die kurzen Narbenpapillen aus.

Findet man andere Bestandteile als diese eben geschilderten, sehr einfachen, in einem Safranpulver, so rühren diese mit Sicherheit von Fälschungen her; also: Stärke, rotgefärbte Zellpartien, Zellen mit Öl, grössere Gefässe etc. dürfen in reinem Safranpulver nie vorkommen.

Übungsbeispiele über Safran.

1. Man kaufe in einem Drogengeschäft Safranpulver (möglichst billig). Man hat meist Gelegenheit, verschiedenartige Fälschungen aufzudecken.

2. Zusatz von Kurkumamehl zu Safranmehl.

Wird durch Jodzusatz sofort nachgewiesen.

3. Zusatz von Ringelblumenmehl im Safranpulver.

Wird durch den Nachweis von langgestreckten Zellen, in denen sich gelbe Öltropfen finden, leicht dargethan.

4. Mischung des Mehls der Saflorblüte mit Safranpulver.

Lässt sich sehr leicht erkennen, da die von der Saflorblüte herrührenden Fetzen karminrot gefärbt sind, häufig auch von hellbraunen Harzschläuchen durchzogen werden.

5. Mischung von Paprikamehl mit Safranpulver.

Wird sofort erkannt, da sich der Farbstoff des Safran (wie Möller gezeigt hat) in fettem Öl nicht, dagegen sofort im Wasser löst, während Paprika gerade das umgekehrte Verhalten zeigt.

N. Vanille.

Vanille kommt in gepulverter Form im Handel nicht vor, kann also nur verfälscht werden mit den minderwertigen Früchten, „Schoten", wildwachsender Arten der Gattung *Vanilla*. Diese werden jedoch in den allermeisten Fällen leicht an ihrem abweichenden



Abb. 115. Vanille. Vergr. ca. 150. — I. Die inneren Parenchymschichten der Schote *a* mit den Balsamhaaren *b*. — II. Samen.

Aussehen und ihrem schwachen, fehlenden oder andersartigen Geruch erkannt werden, lassen also eine anatomische Untersuchung überflüssig erscheinen, um so mehr, als der Schotenbau der meisten wildwachsenden Vanilla-Arten nicht näher bekannt ist.

Es kann jedoch vorkommen, dass Schokolade oder andere der-

artige Genussmittel daraufhin untersucht werden sollen, ob sie mit Vanille parfumiert worden sind, oder ob ihr Geruch von einem Vanillin- oder Perubalsam-Zusatz sich herleitet.

Solche Untersuchungen sind sehr schwierig, da die Vanillenschote fast nur aus Parenchym besteht und wenig charakteristische Elemente enthält. Und doch wird man in den meisten Fällen zum Ziele kommen.

Die Vanillenschote besitzt eine Epidermis, die aus kleinen, langgestreckten Zellen mit ansehnlich dicker, getüpfelter Wand besteht. Sie führen als Inhalt körnige, braune Massen und farblose, unregelmässig geformte Vanillinkrystalle, die sich in Alkohol und Wasser lösen. Unter der Epidermis folgt eine dicke Schicht von dünnwandigem Parenchym, welches hier und da von kleinen Gefässbündeln durchzogen wird. Einzelne der Parenchymzellen sind schlauchartig gestreckt und enthalten sehr lange und verhältnismässig dicke Oxalatnadeln (Raphiden), welche häufig schon einen Hinweis auf Vanille gestatten, da sie im allgemeinen nur selten vorkommen. Die Schotenwand der Vanille umgiebt einen Hohlraum, in welchen sich ziemlich dicke, feinwandige reichlich Balsam führende Haare in grosser Zahl hineinerstrecken. Der ganze Hohlraum ist mit einem hellgelben Balsam erfüllt, und in ihm liegen eingebettet die ausserordentlich zahlreichen, winzigen, fast schwarzen Samen mit ihrem fast nicht gegliederten Embryo.

Nach dem Gesagten ist demnach für Vanille in zerriebener Form vor allem charakteristisch: Balsamhaare (die aber häufig völlig zerdrückt und zerrissen sind), Epidermiszellen mit ihren braunen Inhaltskörpern, die grossen und langen Raphiden, die winzigen Samen, welche häufig infolge ihrer Kleinheit unzerkleinert bleiben.

Vergl. W. Busse: Studien über die Vanille, Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt. 1898. Bd. XV. S. 113.

Über Vanillinbestimmung der Vanille s. S. 99.

O. Ingwer.

Ingwer gelangt meist in ganzer Form in den Handel und zur Verwendung. Er besteht aus dem charakteristischen und stark

riechenden Rhizom von *Zingiber officinale*, welches vor dem Versand geschält und getrocknet wird.

Eine Untersuchung des Rhizoms zeigt, dass dasselbe fast ausschliesslich aus dünnwandigem, sehr reichlich Stärke führendem Parenchym besteht. Die Stärkekörner sind wie die aller *Zingiberaceae* sehr stark excentrisch gebaut. Ihre Gestalt ist flach, von oben gesehen meist ziemlich schmal, rundlich-dreieckig, an einer Ecke in einen kurzen Vorsprung ausgezogen, wo sich der deutlich sichtbare, kleine Kern findet. Die Schichtung tritt meist nur sehr undeutlich hervor.

Zwischen den Stärkezellen liegen hier und da Öl- oder Harzzellen, welche einen gelben oder grünlich-gelben Inhalt führen. Auch finden sich zahlreiche, zerstreute Gefässbündel, die durch ziemlich grosse Gefässe ausgezeichnet sind.

Das Pulver des Ingwer besteht fast ausschliesslich aus den frei liegenden Stärkekörnern, welche infolge ihres charakteristischen Baues mit anderen Stärkekörnern nicht verwechselt werden können. Manchmal findet man im Ingwerpulver auch ganze, mit Stärke erfüllte Zellen, ferner Ölzellen, Gefässbruchstücke; doch genügt schon die Stärke hinreichend zum Erkennen des Pulvers, so dass Fälschungen, die durch Zusatz anderer Mehle, ferner durch Beimischungen von Ölkuchenpulver ausgeführt werden, unter dem Mikroskop sofort festgestellt werden können.

Übungsbeispiele.

1. Mischung von Ingwerpulver mit verschiedenartigen Mehlen.
2. Mischung von Ingwerpulver mit Erdnusskuchenmehl.
3. Mischung von Ingwerpulver mit Leinkuchenmehl.

P. Muskatnuss und Macis.

Beide Drogen, die eine der Samen, die andere der Arillus von *Myristica fragrans* und *Myristica argentea*, kommen nur in ganzer Form im Handel vor und brauchen deshalb hier nicht näher geschildert zu werden.

Sollte eine eingehendere Untersuchung notwendig sein, so sei

auf die ausgezeichneten Arbeiten von W. Busse[1]) und O. Warburg[2]) verwiesen, wo alles einschlägige Material in vollkommenster Weise auf Grund von Originalstudien zusammengefasst ist.

Q. Speisepilze und giftige Schwämme.

Es kann nicht genug bedauert werden, dass die Bevölkerung im allgemeinen so sehr vor dem Genusse von Pilzen zurückschreckt. Denn nicht allein, dass diese eine sehr gesunde und schmackhafte Nahrung liefern, deren Nährwert weit über der Durchschnittsnahrung des Volkes steht, so gehen jährlich Werte von Millionen dadurch verloren, dass ein so schätzbares Nährmaterial in Riesenmengen in unseren Wäldern verdirbt. Der Laie, der sich noch nie mit der Pilzkunde befasst hat, wittert in jedem Schwamm, besonders wenn derselbe auffallend gefärbt ist, einen Giftpilz. Nur in wenigen Gegenden haben die Leute gelernt, von Jugend auf die Pilze so zu betrachten, wie man sonst die höheren, grün gefärbten Pflanzen betrachtet. Auch unter diesen letzteren giebt es ja genug Giftpflanzen; aber man hat diese kennen gelernt und hütet sich vor ihnen; schon in der Schule werden diese Pflanzen den Kindern vorgeführt und auf ihre Unterscheidungsmerkmale hin besprochen. Nehmen wir nur die eine Pflanzenfamilie der *Solanaceae*, der Nachtschattengewächse, welche durch ihre Blütenbildung auf das engste zusammengehalten wird; wie viele giftige Arten finden wir unter denselben, so den Stechapfel, das Bilsenkraut und noch viele andere mehr. Auf der anderen Seite gehört aber in dieselbe Familie auch das wichtige Genussmittel Tabak, ja sogar unschätzbare nährstoffliefernde Pflanzen, wie Liebesapfel (Tomate), die Kartoffel und andere.

Wie leicht wird es uns, diese Arten auseinanderzuhalten! Und die Unterscheidung ist bei den Pilzen noch eine viel leichtere, nur muss man sie einmal in die Hand genommen und vorurteilslos untersucht haben.

---

1) W. Busse: Über Muskatnüsse, in Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte. 1895, Bd. XI, S. 391.

W. Busse: Macis, in Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte. 1896, Bd. XII, S. 628.

2) O. Warburg: Über die nutzbaren Muskatnüsse, in Ber. der pharmac. Gesellsch. 1892, S. 211.

Von grossem Vorteil wäre es, wenn die Kinder schon in der Schule auf die wichtigsten Speisepilze aufmerksam gemacht und angehalten würden, dieselben zu sammeln. Welchen Gewinn würde manche Gegend dadurch erwerben! In vielen, besonders etwas gebirgigen Landschaften Deutschlands wäre es für einen Kenner ein leichtes, im Verlauf von wenigen Stunden zu gewissen Zeiten 10—20 Kilo von Steinpilzen zu sammeln, einen Pilz, dessen Wohlgeschmack nicht genug zu loben ist, der teuer bezahlt wird und der so ausserordentlich leicht zu erkennen ist.

Woher es kommt, dass man in manchen Gegenden Deutschlands Pilze überhaupt nicht geniesst, während sie in anderen wieder eifriger gesammelt werden, dürfte kaum erklärbar sein. In Süddeutschland, wo die Gebirge an essbaren Pilzen unerschöpflich sind, ferner aber auch in Westfalen, wo die dichten Wälder grosse Mengen von Schwämmen bergen, werden dieselben kaum von jemand genossen, der nicht vorher von anderer Seite, vielleicht in anderen Gebieten Deutschlands, auf den Wohlgeschmack der Pilze aufmerksam gemacht wurde. In Brandenburg und in Schlesien werden dagegen schon einzelne Pilze, so vor allem Steinpilz und Pfefferling, eifrig gesammelt, und für Berlin hat der letztere Pilz, der dort in grossen Mengen auf den Markt kommt, jetzt schon die Bedeutung eines Volksnahrungsmittels.

In solchen Gebieten kann nun der Nahrungsmittelchemiker oft genug in die Lage kommen, dass er entscheiden soll, ob ein Pilz essbar oder giftig ist. Und in den meisten Fällen wird er leider nicht in der Lage sein, selbständig ein sicheres Urteil abzugeben, da er vielleicht wohl schon oft Pilze gegessen, sie aber nicht betrachtet hat und vor allem nicht weiss, wie leicht Pilze zu unterscheiden sind. Aus diesem Grund wurde der Abschnitt über Speisepilze hier eingefügt. Es ist zu hoffen, dass vielleicht Mancher dadurch angeregt wird, später an dem Orte seines Wirkungskreises für die Verbreitung der Kenntnis von den essbaren Pilzen einzutreten!

Für denjenigen, welcher nicht von Jugend auf die Pilze kennen gelernt hat, ist es notwendig, sich ein Buch zu verschaffen, worin er in methodischer Anleitung das Wissenswerteste erfahren kann. Wenn ein solches Buch für den Laien und für den angehenden Pilzkenner brauchbar sein will, so darf es nur die wichtigsten Formen der Speisepilze enthalten und muss alle diejenigen Formen ignorieren, welche leicht mit giftigen Arten verwechselt werden

könnten. Endlich muss auch dafür gesorgt sein, dass durch gute farbige Abbildungen die verbreitetsten und wichtigsten Speise- und Giftpilze dem Anfänger untrüglich vor die Augen geführt werden, wie dies in den beiden unten angegebenen Handbüchern versucht wurde.[1])

Es kann im folgenden nicht unsere Aufgabe sein, alle die Pilze aufzuzählen, welche überhaupt essbar oder giftig sind, sondern es soll nur auf die wichtigsten und in Deutschland verbreitetsten Speisepilze aufmerksam gemacht werden, damit der Anfänger erkennt, wie unbegründet im allgemeinen die Furcht vor Giftschwämmen ist. Wenn z. B. jemand, der in seinem Leben noch niemals einen Pilz näher betrachtet hatte, nach dem soeben angeführten Buche von Steudel auch nur einigermassen methodisch vorgeht, so ist es ihm ein leichtes, essbare und giftige Pilze mit vollster Sicherheit zu erkennen und auseinanderzuhalten.

Steudel teilt die Pilze nicht wissenschaftlich, aber sehr praktisch folgendermassen ein:

I. Pilze, welche weder einen deutlich unterscheidbaren Stiel noch einen eigentlichen Hut und dementsprechend auch keine Röhrchen oder Stacheln oder Blätter (Lamellen) besitzen. Hierher gehören die Bauchpilze, auch Stäublinge oder Bovisten genannt (*Gasteromycetes*). Mit Ausnahme einer Art (*Scleroderma vulgare*, der leicht kenntlichen „falschen Trüffel“) alle essbar.

II. Pilze, welche keinen Hut haben, sondern aus lauter einzelnen Ästchen oder Stielchen bestehen — die Korallenpilze (*Clavariaceae*). — Alle essbar.

III. Pilze, welche einen deutlich unterscheidbaren Stiel und Hut, aber keine Blättchen, Röhrchen oder Stacheln am Hut haben und welche nicht übel riechen — die Morcheln und Lorcheln (*Helvellaceae*). — Alle essbar.

IV. Pilze, welche einen Stiel und Hut mit Stacheln haben — die Stachelpilze (*Hydnaceae*). — Alle essbar.

V. Pilze, welche einen Stiel und einen Hut mit Röhren haben — die Löcher- oder Röhrenpilze (*Polyporaceae*.) — Die meisten essbar.

---

1) F. Steudel, Praktische Pilzkunde, Tübingen. Ein sehr empfehlenswertes, praktisches, billiges Buch. — Schumann-Gilg, das Pflanzenreich, Neudamm.

VI. Pilze, welche Stiel und Hut mit Blättern oder Lamellen haben — die Blätter- oder Lamellenpilze (*Agaricaceae*). — Die meisten nicht geniessbar.

Nach dieser Bestimmungstabelle, welche ohne weiteres bei einem Blick auf jeden Pilzfruchtkörper, d. h. eben das, was man allgemein als Pilz oder Schwamm bezeichnet, verständlich sein muss, folgt bei Steudel eine ausführliche Beschreibung der Arten, immer ganz methodisch innerhalb der vorher bestimmten Gruppe.

Alle Pilze, welche nicht zu einer der oben angeführten Gruppen zu bringen sind, deren Merkmale nicht zu dem Gesagten passen, bleiben weg, d. h. sind nicht als essbar zu betrachten.

Von den übrigen sahen wir, dass alle diejenigen der Gruppen I—IV essbar sind (mit Ausahme einer einzigen, sehr leicht kenntlichen Art!).

Unter den Röhrenpilzen (Gruppe V) finden wir sehr zahlreiche herrliche Speisepilze; jedoch auch manche giftige.

Von vorn herein sind alle essbar, welche an ihrem Stiel einen deutlichen Hautring haben.

Von den übrigen Röhrenpilzen sind alle essbar, welche nicht sofort beim Zerbrechen die Farbe ändern. Alle diejenigen Arten, bei welchen die Bruchflächen beim Auseinanderbrechen des Hutes sofort blau oder grün werden, werfe man beiseite. Es giebt auch unter ihnen essbare, aber sie sind für den Laien sehr schwer zu unterscheiden, so dass Vorsicht geboten ist.

Zu den essbaren Röhrenpilzen gehört vor allen Dingen der Steinpilz, der einer der besten Speisepilze überhaupt ist und stellenweise geradezu massenhaft vorkommt. Er wird sehr gross, und es kann von ihm Stiel und Hut genossen werden. Nur das Röhrenlager auf der Hutunterseite wird entfernt. — Noch zahlreiche Arten wären hier als essbar und sehr wohlschmeckend hervorzuheben; doch soll auf sie nicht näher eingegangen werden, da hierfür der Platz nicht ausreichend und doch für den gänzlich Ungeübten auf jeden Fall der Gebrauch eines Hilfsbuches, am besten das empfohlene, am Platze ist.

Die Blätter- oder Lamellenpilze (*Agaricaceae*) enthalten viele essbare Arten, aber auch sehr zahlreiche giftige. Es ist deshalb Vorsicht geboten, und man beschränke sich auf diejenigen Arten, welche man ganz sicher bestimmen kann, oder welche man genau kennt.

Diejenigen Arten, welchen beim Brechen des Stiels oder Hutes (bei frischen, jungen Exemplaren besonders reichlich!) Milchsaft entfliesst, gehören zur Gattung *Lactaria.* Manche derselben sind essbar; es empfiehlt sich jedoch, nur den Reizker oder Blutreizker (*Lactaria deliciosa*) zu verwenden, einen ganz vorzüglichen Speisepilz, welcher durch einen charakteristischen orangeroten Milchsaft ausgezeichnet ist. Alle übrigen Arten sind mit weissem Milchsaft versehen und können mit dem Blutreizker ganz unmöglich verwechselt werden. Man lasse sie ganz weg, da sich unter ihnen einige giftige finden, die nicht leicht von den geniessbaren zu unterscheiden sind.

Von den milchsaftlosen Blätterschwämmen vermeide man alle Arten, welche rot, blau oder grün gefärbt sind.

Ein ausgesprochen gelber Pilz ist der Pfefferling (*Cantharellus cibarius*), welcher ausserordentlich leicht zu erkennen ist. Hut und Stiel sind gleichmässig gefärbt. Die Lamellen sind ziemlich flach und verlaufen nicht stets gerade, sondern gehen oft in einander über. Ein besonders gutes Kennzeichen ist, dass sie am Stiel herablaufen. Der Geschmack ist gut, wenn auch nicht an den des Steinpilzes oder des Champignons heranreichend. Was aber den Pfefferling auszeichnet, ist besonders der Umstand, dass er niemals Maden führt, selbst nicht, wenn er schon längere Zeit gelegen hat. Er ist deshalb einer der appetitlichsten Speisepilze.

Auch braun gefärbte Blätterschwämme sind geniessbar, doch sind sie kaum von Bedeutung.

Dagegen finden wir unter den weiss oder weiss-grau gefärbten *Agaricaceae* zahlreiche geschätzte Speisepilze, von denen hier jedoch nur einer hervorgehoben werden soll, der Champignon (*Psalliota campestris*). Er besitzt im entwickelten Zustand an seinem Stiel stets einen Ring und ist im Jugendzustand ausgezeichnet durch seine rosafarbenen Lamellen auf der Hutunterseite, welche im Alter durch die ausfallenden Sporen dunkelbraun gefärbt werden. Er kann infolge dieser Merkmale mit keinem anderen Pilz verwechselt werden.

Erwähnt sei nur noch, dass alle Blätterpilze ohne Ring geniessbar sind. —

Diese kurze Übersicht über die wichtigsten essbaren Pilze, in welcher die unterirdischen Pilze (z. B. die Trüffeln) weggelassen wurden, weil sie doch nur selten vom Sammler wahrgenommen werden, sollte zeigen, wie leicht es im allgemeinen ist, die wich-

tigsten Speisepilze zu erkennen. In der That ist die Bestimmung eines Speisepilzes mit Hilfe eines praktischen Hilfsbuches, in welchem die gefährlichen und die wenig wertvollen Arten weggelassen werden, und wo eine weise Beschränkung stattgefunden hat, sehr viel leichter als die Bestimmung irgend einer höheren Pflanze in einer Lokalflora. Aber dies letztere haben wir meist in der Schule gelernt, und die Ausdrücke sind uns geläufig. Die Pilze sind uns dagegen fast durchweg als sehr verdächtige Gesellen bezeichnet worden, und sehr häufig findet man Leute, welche es kaum wagen, einen Pilz nur in die Hand zu nehmen, obgleich man ihn mit bestem Gewissen als ungefährlich oder gar als speisefähig bezeichnen kann!

Register.

Acetessigester 101. — Acetyl-Verseifungszahl 69. — Acetylzahl bei Fetten 68. — Achroodextrine 262. — Äpfel 4. — Äpfelsäure 115. — Ätherextraktionsapparate 56, 57, 58, 59. — Ätherische Öle, Nachweis und Bestimmung ders. 92. — Äthylalkohol 74. — Agaricaceae 402. — Aixer-Öl 238. — Alaunbestimmung 44. — Albuminbestimmung in der Milch 54. — Albumosen, Bestimmung ders. 251. — Alkaloidbestimmungen 167. — Alkoholbestimmung im Bier 91. — Alkoholbestimmung im Wein 91. — Alkoholbestimmungsapparate 78. — Alkohole, Bestimmung derselben 74. — Alkoholgewinnung aus Kartoffeln 76. — Alkoholische Getränke 259. — Alkoholometer 77. — Alkoholtabelle 297. — Allihn's Zuckerbestimmung 126. — Amaranthrot 184. — Ameisensäure 115. — Ameisensäureäthylester 101. — Ammoniummolybdatlösung 289. — Ammoniumoxalatlösung 289. — Amylum 142. — Anethol 98. — Anisöl 98. — Antipepton 243. — Apis mellifica 256. — Arabisches Gummi in Wein 149. — Arachisöl 238. — Arachisöl, Acetylzahl dess. 70. — Aräometer 7. — Arak 282. — Arata's Wollprobe zum Nachweis künstlicher Farbstoffe im Rotwein 182. — Arrowroot 343. — Arsen, Bestimmung dess. 154, 167. — Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- und Genussmitteln nachzuweisen 157. — Arsenflecken oder -spiegel 155. — Arsengehalt von Gespinsten und Geweben 161. — Aschenbestimmung 32. — Atomgewichtstabelle 288. — Auramin, Nachweis dess. 179. — Austern 3. — Azofarbstoffe, Nachweis 179. — Azotometer nach Schiff 39.

Backpulver 252. — Baudouin'sche Reaction 222. — Bauernbutter 215. — Baumöl 238. — Baumwollensamenöl, Abscheidung des Phytosterins daraus 90. — Baumwollsamenöl, Jodzahl dess. 64. — Barth's Destillationsapparat für die Weinanalyse 79. — Barytwasser 289. — Baryumnitratlösung 289. — Bechi's Lösung 289 — Benzoësäure, Nachweis ders. in Milch 192. — Benzopurpurin 184. — Benzoyleugenol 97. — Bernsteinsäure 115. — Biebricher Scharlach 184. — Bienenwachs, Säure- und Verseifungszahl dess. 68. — Bier, Alkoholbestimmung darin 91. — Bier, Aschenbestimmung 45. — Bier, Beurteilung dess. 267. — Bier, biologische Untersuchung dess. 266. — Bier, Extraktgehalt dess. 73, 91. — Bier, Maltose- und Dextrinbestimmung darin 148. — Bier, Nachweis von Fluor darin 191. — Bier, Neutralisation dess. 266. — Bier, Phosphorsäurebestimmung der Asche 45.

— Bier, Untersuchung dess. 260. — Bier, Zusammensetzung dess. 259. — Biere 5. — Bindegewebe 243, 249. — Biosen 123. — Birnen 4. — Birnen, gedörrte im Kaffeepulver zu erkennen 363. — Birotation 130. — Bischoff's Butterschmelzprobe 223. — Blätterpilze 402. — Blausäurebestimmung 178. — Blei-Zinnlegierungen, Analyse solcher 164. — Blutreizker 403. — Blutwurst 3. — Bockbier 5. — Bockbier, Extraktgehalt dess. 73. — Bodensatzprobe 327. — Bohnenmehl 4. — Bohnenmehl, Fettbestimmung darin 60. — Bolus, Bestimmung 44. — Bolus, roter, Nachweis dess. 179. — Bordeauxrot 184. — Borsäurebestimmung 43. — Botanisch-Mikroskopischer Teil 317. — Brandpilzsporen im Getreidemehl zu erkennen 350. — Branntweine 281. — Branntwein, Nachweis von Kupfer darin 162. 163. — Branntweine, Untersuchung und Beurteilung ders. 282. — Brassica nigra 383. — Brechungsvermögen der Fette 18. — Bremer's Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren und der Verseifungszahl 116. — Brot 252. — Brot, Asche dess. 253. — Brot, Beurteilung dess. 253. — Brot, Säuregrad dess. 253. — Brot, Stickstoffbestimmung darin 53. — Brot, Wassergehalt dess. 252. — Bucheckernöl 239. — Bucheckernöl, Jodzahl dess. 64. — Buchweizenmehl 4. 340. — Buchweizenmehl in anderen Mehlen zu erkennen 349. — Butter 3. — Butter, Aschenbestimmung 47. — Butter, Beurteilung ders. 224. — Butter, Nachweis von Borsäure in ders. 219. — Butter, Untersuchung des Butterfettes 220. — Butter, Bestimmung von Caseïn darin 217. — Butter, Färbemittel ders. 179. — Butter, Fettbestimmung darin 60, 219. — Butter, Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren darin 115. — Butter, Nachweis von Formaldehyd in ders. 219. — Butter, Nachweis von Konservierungsmitteln in ders. 219. — Butter, Milchzuckerbestimmung darin 140. — Butter, Bestimmung von Mineralbestandteilen darin 217. — Butter, Bestimmung von Milchzucker darin 217. — Butter, Nachweis von Salicylsäure in ders. 219. — Butter, Untersuchung ders. 216. — Butter, Wasserbestimmung darin 31, 217. — Butter, Zusammensetzung 214. — Butterfett, Brechungsvermögen dess. 221. — Butterfett, Nachweis fremder Farbstoffe darin 221. — Butterfett, Jodzahl dess. 64, 221. — Butterfett, Säuregrad dess. 221. — Butterfett, Schmelz- und Erstarrungspunkt dess. 220. — Butterfett, Nachweis von Sesamöl in dems. 222. — Butterfett, Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren dess. 221. — Butterfett, Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren dess. 221. — Butterfett, Bestimmung der unverseifbaren Bestandtheile dess. 221. — Buttermilch 3. — Butterrefraktometer 18. — Buttersäure 115. — Buttersäureester 101. — Butterschmelzprobe nach Bischoff 223. — Butyrometer 205.

Cacao, Fettbestimmung darin 60. — Cacao, Theobrominbestimmung darin. 172, 177. — Cacaobutter, Jodzahl ders. 64. — Calendula officinalis 395. — Cantharellus cibarius 403. — Capsicum 380. — Carthamus tinctorius 395. — Carvon 98. — Caryophyllus aromaticus 386. — Caseïnbestimmung in der Milch 54. — Cassia lignea 95. — Cassiaöl 95. — Cayenne-Pfeffer 5. — Cazeneuve's Methode zum Nachweis von Farbstoffen im Rotwein 184. — Cellulose (Rohfaser) 120. — Centrifugalmethode der Milchfettbestimmung 204. — Cerealienpulver im Kaffeepulver zu erkennen 363. — Cerebroside 243. — Cervelatwurst 3. — Ceylon-Zimmt 95, 390. — Champignon

403. — Chevallier's Cremometer 200. — Chinesischer Zimmt 391. — Chlorbestimmung 35. — Cichorie im Kaffeepulver zu erkennen 362. — Cichorien-Kaffee 356. — Cinnamomum 389. — Citronensäure 115. — Citronensäure, Bestimmung ders. 101, 102. — Citronensaft 101. — Cholesterin 74, 88. — Chrysoidin, Nachweis dieses Farbstoffes 183. — Clavariaceae 401. — Coffeïnbestimmung im Thee 168, 177. — Cognac 281. — Commisbrot 4. — Congorot 184. — Corned beef 243. — Cottonöl 215. — Cremometer nach Chevallier 200. — Croceïn 184. — Crocus sativus 393. — Cyanwasserstoff, Bestimmung dess. 178.

Dampfschmalz 232. — Dattelkaffee 359. — Dattelkernmehl im Kaffeepulver zu erkennen 363. — Dauerbutter 216. — Dextrin, älteres 148. — Dextrin, braunes 148. — Dextrin, Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Isomaltose neben einander 141. — Dextrinbestimmung im Bier 262. — Dextrinbestimmung in Handelsdextrinen 148. Dextrine 120. — Dextrine, Bestimmung ders. 136. — Dextrine des Handels 148. — Dextrine, Trennung ders. von den Zuckerarten 137. — Dextrose 123. — Dextrose, Bestimmung ders. 128, 147, 293. — Dextrose, Bestimmung ders. auf polarimetrischem Wege 135. — Dextrose und Invertzucker neben einander zu bestimmen 138. — Dextrose und Lävulose, Bestimmung ders. durch Reduktion und Polarisation 140. — Dextrose, Rohrzucker, Lävulose, Maltose, Isomaltose und Dextrin neben einander 141. — Dinitrokresol als Färbemittel, Nachweis 179, 181. — Diphenylaminblau, Nachweis dess. 184. — Di-Saccharide 123. — Dorschleberthran, Jodzahl dess. 64. — Dorschthran, Acetylzahl dess. 70.

Ebullioskop Malligand's 79. — Edelbranntweine 282. — Eichelkaffee 359. — Eichelpulver im Kaffeepulver zu erkennen 363. — Eiernudeln, künstliche Färbung solcher 179, 181. — Einhorn's Gärungssaccharometer 129. — Eisenoxydbestimmung 44. — Eiweiss, Bestimmung dess. in Fleischextrakt 250. — Eiweiss, verdauliches 52. — Eiweissstickstoff, Bestimmung dess. nach Stutzer 51. — Emmenthaler Käse 226. — Eosin, Nachweis dess. 184. — Epilobium angustifolium 367. — Erbse 342. — Erbsenmehl 4. — Erbsenmehl, Fettbestimmung dess. 60. — Erdnussöl 238. — Erstarrungspunktbestimmung 15. — Erythrodextrin 266. — Erythrosin, Nachweis dess. 184. — Essig 102. — Essig, Nachweis von Mineralsäuren darin 119. — Essig, Bestimmung des Säuregehaltes 119. — Essigprüfung 102. — Essigsäure 115. — Essigsäureäthylester 101. — Esterzahl 65, 66, 67. — Exportbier 5. — Extraktbestimmung 70. — Extraktionsapparat nach Drechsel 59. — Extraktionsapparat nach Gerber 59. — Extraktionsapparat nach Lehmann 58. — Extraktrest bei Weinen. 281. — Extraktstoffe, stickstofffreie 120. — Extrakttabellen für Bier 301. 303. — Extrakttabelle für Wein 306.

Farbstoffe, Nachweis fremder 179. — Farinzucker 254. — Fehling'sche Lösung 289. — Feigenkaffee 357. — Feigenkaffee im Kaffeepulver zu erkennen 362. — Feser's Laktoskop 199. — Fettbestimmung 55. — Fettbestimmung mit Marchand's Laktobutyrometer, Tabelle 313. — Fettbestimmung, aräometrische nach Soxhlet, Tabellen 314, 315. — Fette, Acetylzahlen solcher 68. — Fette, Jodzahlen derselben 61. — Fette, freie Säuren darin 67. — Fettkäse 225. —

Fettsäuren, Bestimmung der festen in der Butter 118, 120. — Fettsäuren, Bestimmung der flüchtigen in der Butter 115, 120. — Fettuntersuchung 17. — Ficus Carica 357. — Finnen 243. — Fixe Bestandteile 33. — Fäulnisalkaloide 245. — Fleisch 242. — Fleisch, Aschenbestimmung 46. — Fleisch, Nährwert dess. 248. — Fleisch, Nachweis von Salicylsäure darin 192. — Fleisch, Untersuchung und Beurteilung 243. — Fleischextrakt, Fettbestimmung dess. 60. — Fleischextrakt, Prüfung dess. 242, 249. — Fleischfäulnis, Nachweis ders. 244. — Fleischmehl 250. — Fleischsäure 243. — Fleischsorten 3. — Fleischwaren, Nachweis roter Farbstoffe darin 180. — Flohmen 232. — Flüchtige Säuren, Bestimmung solcher 119. — Flüssigkeitsgrad von Flüssigkeiten 11. — Fluidometer nach Wender 13. — Fluor, Nachweis dess. in Bier 191. — Flussaal 3. — Formaldehyd, Nachweis dess. 191. — Fruchtgelées, Nachweis von Arsen und Zinn darin 160. — Fruchtsäfte 255. — d-Fructose, Bestimmung ders. auf polarimetrischem Wege 136. — Fuchsin-Nachweis 179, 180, 183. — Furfurol 145. — Fuselöl 74, 81.

Gänsefett 237. — Gänsefett, Jodzahl dess. 64. — Gärungsamylalkohol 74. 81. — Gärungssaccharometer Einhorn's 129. — Gärungsvermögen der Zuckerarten 129. — Galaktose 139. Gas-Natriumlampen 134. — Gasteromycetes 401. — Gebäck 4. — Gemüse 4. — Gerbstoffbestimmung 186. — Gerstenkaffee 358. — Gerstenkorn 334. — Gerstenmehl 4. — Gerstenmehl im Weizen- und Roggenmehl zu erkennen 347. — Gerstenspelze 335. — Gespinste und Gewebe, Arsengehalt solcher 161. — Gewebe und Gespinste, Arsengehalt solcher 161. — Gewürze 5. — Gewürznelken 5. 386. — Globuline 243. — Glycerin 74. — Glycerin, Bestimmung dess. in alkoholischen Getränken 84. 85. 86. — Glykogen 243. — Glykogen, Bestimmung dess. nach Külz und Brücke 244. — Glykosen 123. — Gommelin 148. — Grasbutter 215. — Graupen 4. — Grieben 232. — Gummi, arabisches im Wein 149. — Gurke 4. — Gypsbestimmung 44. —

Härtegrade 285. — Hafermehl 4. 337. — Hafermehl in anderen Mehlen zu erkennen 348. — Halbrotation 130. Halbschattenapparate 131. — Hammelfett 237. — Hammelfleisch 3. — Hammeltalg 237. — Hammeltalg, Jodzahl dess. 64. — Harnstoff 243. — Hartkäse 226. — Hase 3. — Haushuhn 3. — Hauskäse 226. — Hehner'sche Zahl 118. 120. — Heidelbeeren, Farbstoff ders. 179. 185. — Helvellaceae 401. — Henneberg'sches Verfahren der Rohfaserbestimmung 145. — Hering 3. — Hesspurpur 184. — Hexosen 123. — Himbeersaft 32. 255. — Hirschhornsalz 252. — Hollunder, Farbstoff dess. 179. — Holzzimmt 95. 389. — Honig 256. — Honig, Untersuchung dess. 258. — Honig, Wasserbestimmung darin 32. — Honig, Zuckerbestimmung darin 148. — Honig, Zusammensetzung dess. 257. — Hopfensurrogate 264. — v. Hübl'sche Jodzahl der Fette 61. — Hühnereier 3. — Hühnereigelb 3. — Hühnereiweiss 3. — Hülsenfrüchtler 341. — Hydnaceae 401. — Hydroparacumarsäure 245. — Hydrotimeter 285. — Hypoxanthin 243.

Indigokarminlösung 187. — Indol 244. Ingwer 5, 397. — Invertzucker 123. — Invertzucker und Dextrose nebeneinander zu bestimmen 138. — Invertzucker und Rohrzucker nebeneinander

zu bestimmen 138. — Invertzuckerbestimmung nach Meissl 128, 295. — Ipomoea Batatas 343.

Japanwachs, Jodzahl dess. 64. — Jodeosinlösung 289. — Jodzahlen flüssiger und fester Fette 61, 64. — Jodzinkstärkelösung 289. — Jungfernhonig 257. — Jungfernöl 238.

Käse 3. — Käse, Beurteilung dess. 231. — Käse, Bitterwerden dess. 227. — Käse, Blähen dess. 226. — Käse, Blauwerden dess. 226. — Käse, Bestimmung des Fettes 229. — Käse, Untersuchung des Fettes 230. — Käse, Bestimmung des Gesamtstickstoffs 229. — Käse, Bestimmung der Mineralbestandteile 230. — Käse, Reifen dess. 226. — Käse, Rotwerden dess. 226. — Käse, Bestimmung der freien Säure 230. — Käse, Säuregehalt dess. 67. — Käse, Schimmeligwerden dess. 227. — Käse, Schwarzwerden dess. 226. — Käse, Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen 230. — Käse, Untersuchung dess. 227. — Käse, Wasserbestimmung darin 32, 228. — Käse, Weissschmierigwerden dess. 227. — Käse, Zusammensetzung dess. 225. — Kaffee 353. — Kaffee, Extraktgehalt des gebrannten 73. — Kaffee, Fälschungen dess. 361. — Kaffee, Gerbstoffbestimmung dess. 186. — Kaffeesurrogate aus Leguminosen 358. — Kakao 367. — Kakao, Fälschungen dess. 369. — Kalbfleisch 3. — Kalibestimmung 44. — Kalilauge, Normal- 290. — Kaliumquecksilberjodidlösung 290. — Kaliumwismutjodidlösung 290. — Kalkbestimmung 43. — Kampecheholztinktur 253. — Karmin, Nachweis 179, 180. — Karmin 243. — Karpfen 3. — Kartoffelkäse 231. — Kartoffelmehl 340. — Kartoffelmehl in den Mehlen der Cerealien zu erkennen 348. — Kartoffelstärke 341. — Kartoffeln 4. — Kartoffeln, Alkoholgewinnung daraus 76. — Kartoffelprüfungsapparate 9, 10. — Kartoffelschnaps 282. — Kartoffelstärke, Stärkemehlgehalt ders. 150. — Kermesfarbstoff, Nachweis dess. 184. — Kieselsäurebestimmung 43. — Kirschbranntwein 282. — Kirschbranntwein, Blausäurebestimmung darin 178. — Kirschwasser, Blausäurebestimmung darin 178. — Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung 48. — Kleberschicht 332. Knoblauch 4. — Knochenöl, Jodzahl dess. 64. — Kochenillefarbstoff, Nachweis 179, 180. — Kochenilletinktur 290. — Kohlenhydrate 120. — Kohlenhydrate, Trennung der löslichen 137. Kohlensäurebestimmung 42. — Kohlsaatöl 239. — Kokosnussbutter 237. — Kokosnussöl 237. — Kokosnussöl, Jodzahl dess. 64. — Kommisbrot 252. — Konservierungsmittel, Nachweis solcher 189. — Kopfsalat 4. — Korallenpilze 401. — Korn 282. — Kornbranntwein 76. — Kornrade in Mehlen nachzuweisen 352. — Kraftgries Timpe's 147. — Kreatin 243. — Kreatinin 243. — Kreisel-Centrifuge nach Hugershoff 204. — Krume des Brotes 252. Kümmel 5. — Kümmelöl 98. — Kufeke's Kindermehl 147. — Kugelkühler 56. — Kuhfleisch 3. — Kuhmilch s. Milch. — Kuhmilchkäse 226. — Kumys 75. — Kupfer, Nachweis dess. in Branntweinen 163. — Kupfer, Nachweis dess. in Mehl oder Brot 162. — Kupfernachweis 167. — Kurkumafarbstoff, Nachweis dess. 182. — Kurkumastärke 385. — Kurkumatinktur 290.

Labkäse 225. — Lachs 3. — Lackmuspapier 290. — Lactaria 403. — Lactoprotein, Bestimmung dess. in der Milch 54. — Lävulose 123. — Lävulose, Bestimmung ders. nach Leh-

mann 128. — Lävulose, Bestimmung ders. auf polarimetrischem Wege 136. — Lävulose, Rohrzucker, Dextrose, Maltose, Isomaltose, Dextrin neben einander 141. — Lävulose und Dextrose, Bestimmung ders. durch Reduktion und Polarisation 140. — Lagerbier 5, 73. — Laktobutyrometer nach Marchand 199. — Laktodensimeter nach Soxhlet 198. — Laktokrit 204. — Laktoskop nach Feser 199. — Lamellenpilze 402. — Landbutter 215. — Landolt's Gas-Natriumlampe 134. — Landolt-Lippich's Halbschattenapparat 131, 133. — Langensalzaer Dextrin 148. — Laurent's Halbschattenapparat 131, 132. — Leberwurst 3. — Leberwurst, Wasserbestimmung darin 31. — Lecithin 243. — Leguminosenmehle 341. — Leguminosenmehle in anderen Mehlen zu erkennen 348. — Leguminosenpulver im Kaffeepulver zu erkennen 363. — Leinöl 238. — Leinöl, Acetylzahl dess. 70. — Leinöl, Jodzahl dess. 64. — Leitz' Mikroskop 320. — Liesen 232. — Limonen 98. — Linsenmehl 4. — Lithospermum officinale 367. — Löcherpilze 402. — Lorcheln 401. — Lorbeeröl, Jodzahl dess. 64. — Lupinenpulver im Kaffeepulver zu erkennen 363. — Luftbad nach Victor Meyer 30.

Macagno und Heise's Nachweis von Pflanzenfarbstoffen im Rotwein 185. — Maccaroni, künstliche Färbung solcher 179. — Macis 398. — Magensaft, Herstellung 53. — Magerkäse 226. — Magnesiabestimmung 43. — Magnesiagemisch 291. — Magnesiamixtur 291. — Maismehl 336. — Maismehl in Weizen- und Roggenmehl zu erkennen 348. — Malabarzimmt 95, 389. — Malligand's Ebullioskop 79. — Maltodextrin 262. — Maltose 123, 139. — Maltose, Bestimmung ders. 128, 148, 296. — Maltose, Isomaltose, Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Dextrin neben einander 141. — Malvasierweine 268. — Malven, Farbstoff ders. 179. — Malzextraktbier, Extraktgehalt dess. 73. — Mandelöl, Acetylzahl dess. 70. — Mandelöl, Jodzahl dess. 64. — Manihot utilissima 343. — Maranta arundinacea 343. — Marchand's Laktobutyrometer 199. — Margarine, Beurteilung ders. 225. — Margarine, Schätzung des Sesamölgehaltes ders. 223. — Margarine, Untersuchung ders. 222. — Margarine, Zusammensetzung ders. 215. — Margarinekäse 231. — Marsh'scher Apparat 155. — Martiusgelb, Nachweis dess. 182. — Maumenés Schwefelsäureprobe 17. — Mehl, Aschenbestimmung 45. — Mehl, Kupfergehalt dess. 162. — Mehl, Wasserbestimmung darin 30. — Mehle, Nachweis von mineralischen Zusätzen darin 349. — Mehlsorten 4, 329. — Mehrdrehung 130. — Meissl-Reichert-Wollny'sche Zahl 115, 120. — Melasse 254. — Melis 254. — Metallgifte, Nachweis und Bestimmung derselben 152. — Methylchavicol 98. — Methylenblau, Nachweis dess. 184. — Methyleosin, Nachweis dess. 184. — β-Methylindol 244. — Miesmuscheln 245. — Mikroskop 320. — Milch 3. — Milch, Aschenbestimmung 46. — Milch, Beurteilung ders. 210. — Milch, bittere 195. — Milch, blutige 195. — Milch, Nachweis von Benzoësäure darin 192. — Milch, Nachweis von Borsäure darin 46. — Milch, eingedickte 212. — Milch, Bestimmung der Eiweissfette ders. 208. — Milch, fadenziehende 195. — Milch, faulige 195. — Milch, Fettbestimmung darin 60. — Milch, gewichtsanalytische Fettbestimmung ders. 200. — Milch, aräometrische Fettbestimmung ders. nach Soxhlet 201. — Milch, Fettbestimmung mit dem Laktokrit 204. — Milch, Fettbe-

stimmung ders. nach Schmid-Bondzynski 206. — Milch, Fettgehalt ders. 196. — Milch, gärende 195. — Milch, gelbe 195, — Milch, griesige 195. — Milch, Nachweis gekochter 209. — Milch, käsige 195. — Milch, kondensierte 212. — Milch, Nachweis von Konservierungsmitteln in ders. 210. — Milch, Bestimmung des Milchzuckers in ders. 209. — Milch, Bestimmung der Mineralstoffe ders. 208. — Milch, Nachweis von Natriumkarbonat, bez. -bikarbonat in ders. 193. — Milch, rässe 195. — Milch, Säuregrad ders. 67, 209. — Milch, Salpetersäure in ders. nachzuweisen 209. — Milch, salzige 195. — Milch, schleimige 195. — Milch, Schmutzgehalt ders. 209. — Milch, seifige 195. — Milch, specifisches Gewicht ders. 196. — Milch, Bestimmung der Stickstoffbestandteile ders. 54. — Milch, Bestimmung der Trockensubstanz ders. 207. — Milch, fettfreie Trockensubstanz ders. 208. — Milch, Untersuchung ders. 196. — Milch, Wasserbestimmung darin 31. — Milch, Zusammensetzung ders. 194. — Milch, Biest- 195. — Milch, Kolostrum- 195. — Milchbutter, Fettgehalt ders. 60. — Milchpräparate 212. — Milchsäure 115. — Milchzucker 123, 139. — Milchzuckerbestimmung in Butter 149. — Milchzuckerbestimmung nach Soxhlet 128. — Millon's Reagenz 291. — Mineralbestandteile 33. — Mitscherlich's Halbschattenapparat 131. — Möhren 4. — Möhren in Cichorien nachzuweisen 364. — Mohnöl 239. — Mohnöl, Acetylzahl dess. 70. — Mohnöl, Jodzahl dess. 64. — Mohr-Westphalsche Wage 7, 9. — Mohrrübe, Farbstoff ders. 179. — Molke 225. — Monocalciumsulfit in Bier nachzuweisen 264. — Monosaccharide 123. — Morcheln 401. — Most 267. — Mucor mucedo 253. — Multirotation 130. — Muskatblüte 5. — Muskatbutter, Jodzahl ders. 64. — Muskatnuss 5, 398. — Muskatweine 268. — Muskelalbumin 243. — Muskelfaser 249. — Mutterkorn im Mehl nachzuweisen 350. — Myosin 243. — Myristica 398. — Myronsaures Kalium 94. — Myrosin 94. — Mytilotoxin 245.

Natriumphosphowolframatlösung 291. — Natriumthiosulfatlösung. 291. — Natronbestimmung 44. — Natronlauge, Normal- 29. — Nelken 386. — Nelkenöl 96. — Nelkenpfeffer 387. — Nessler's Reagenz 291. — Nestle's Kindermehl 53, 147. — Neubauer-Löwenthal's Gerbstoffbestimmung 186. — Neugewürz 387. — Neutral lard 215. — Nierenfett 232. — Nikotinbestimmung im Tabak 174, 177. — Nudeln s. Eiernudeln. — Nukleïnbestimmung 52. — Nukleïne 243.

Obergärung 260. — Obst 4. — Ochsenfleisch 3. — Öle, Beurteilung ders. 242. — Öle, Brechungsvermögen ders. 241. — Öle, Jodzahl ders. 241. — Öle, Untersuchung ders. 241. — Önanthäther 268. — Oidium aurantiacum 253. — Oleomargarin 237. — Oleomargarin, Jodzahl dess. 64. — Oleum Caryophyllorum 96. — Olivenöl 238. Olivenöl, Acetylzahl dess. 70. — Olivenöl, Jodzahl dess. 64. — Orange, Nachweis dieses Farbstoffes 184. — Organische Säuren, Nachweis u. Bestimmung ders. 100. — Orleans als Färbemittel, Nachweis 179, 182. — Orseilleextrakt 184. — Oxysäuren, aromatische 244.

Palmkernöl, Jodzahl dess. 64. — Palmöl, Jodzahl dess. 64. — Pankreassaft 53. — Paraoxyphenylessigsäure 245. Paprika 380. — Paprikapulver, Fälschungen dess. 382. — Pentosane 145. — Perforator nach van Ledden-

Hulsebosch 169. — Pfeffer 372. — Pfeffer, Piperinbestimmung darin 173, 177. — Pfeffer, schwarzer 5. — Pfeffer, schwarzer, Aschenbestimmung darin 45. — Pfeffer, Extraktgehalt des schwarzen 72. — Pfeffer, schwarzer, das ätherische Öl dess. 93. — Pfeffer, weisser 5. — Pfeffer, Verfälschungen dess. 376. — Pfefferling, 403. — Pfefferpulver 375. — Pferdefett, Jodzahl dess. 64. — Pferdefett, Prüfung dess. nach Hasterlik 247. — Pferde- und Rindfleisch, Unterscheidung 245. — Pfirsichkernöl, Acetylzahl dess. 70. — Pfirsichkernöl, Jodzahl dess. 64. — Pflanzenfarbstoffe zu künstlichen Färbungen 179. — Pflanzenfarbstoffe, Nachweis ders. im Rotwein 184. — Pflanzengummi 120. — Phenolphtaleïnlösung 291. — Phosphorsäurebestimmung 40. — Physikalische Methoden 6. — Phytelephas macrocarpa 360. — Phytelephas microcarpa 360. — Phytosterin 74. — Phytosterin, Nachweis dess. in tierischen Fetten 88, 89. — Pikrinsäure zu Farbzwecken, Nachweis 179, 181, 182. — Piment 387. — Piperinbestimmung im Pfeffer 173, 177. — Polarimeter Soleil-Ventzke-Scheibler's 131. — Polarisation der Zuckerarten 130. — Polaristrobometer von Wild 131. — Polyporaceae 402. — Poly-Saccharide 123. — Ponceau, Nachweis dess. 184. — Protagon 243. — Provenceröl 238. — Psalliota campestris 403. — Ptomaïne, Nachweis ders. 176. — Pumpernickel 4, 252. — Purpurrot 184. — Pyknometer 7. — Pykno-Aräometer 7, 8.

Quevenne'sche Senkwage 197.

Rabe'sche Turbine 41. — Rademann's Kindermehl 147. — Raffinose 123. — Rahm 3, 213. — Rahmbutter, Fettgehalt ders. 60. — Rahmkäse 227. — Rapsöl 239. — Reagenzienverzeichnis 289. — Refraktometer für Fettuntersuchungen 18. — Reichardt's Salpetersäurebestimmung 36. — Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl 115. 120. — Reinhefe 268. — Reis, Silberhaut dess. 339. — Reischauer'sches Druckfläschchen 143. — Reischauer's Zuckerbestimmung 125. — Reismehl 338. — Reismehl in anderen Mehlen zu erkennen 348. — Reizker 403. — Rettich 4. — Rhizopus prodigiosus 254. — Ricinusöl, Acetylzahl dess. 70. — Ricinusöl, Jodzahl dess. 64. — Rindertalg 237. — Rindertalg, Jodzahl dess. 64. — Rindsfett 237. — Ringäpfel, Nachweis von Zink darin 163. — Ringelblume 395. — Robbenthran, Acetylzahl dess. 70. — Roccellinrot 184. — Röhrenpilze 402. — Roggen und Weizen, Unterschiede im anatomischen Bau 345. — Roggenbrot 4, 252. — Roggenfrucht, Haare ders. 334. — Roggenkleie, Rohfaserbestimmung ders. 151. — Roggenkorn 333. — Roggenmehl 4. — Roggenmehl im Weizenmehl zu erkennen 343. — Roggenmehl, Stärkemehlgehalt dess. 150. — Rohfaser, Bestimmung ders. 145. — Rohrzucker 123, 254. — Rohrzucker, Bestimmung dess. 128. — Rohrzucker, Bestimmung dess. auf polarimetrischem Wege 135. — Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Isomaltose und Dextrin neben einander 141. — Rohrzucker und Invertzucker neben einander zu bestimmen 138. — Rosenkohl 4. — Rotkraut 4. — Rotwein, künstliche Färbung dess. u. Nachweis dieser 179, 182. — Rotwein, Nachweis von Pflanzenfarbstoffen darin 184. — Rotweine, Bestimmung der Schwefelsäure in solchen 271. — Rüben in Cichorie nachzuweisen 364. — Rübenzucker 254. — Rüböl 239. — Rüböl, Acetylzahl dess. 70. — Rüböl, Jodzahl dess.

64. — Rübsenöl 239. — Rührapparat nach Kaehler & Martini 41.

Saccharosen 123. — Saccharin, Nachweis dess. in Bier 265. — Saccharin, Nachweis dess. in Wein 193. — Sachsse'sche Quecksilberlösung 291. Säurefuchsin 184. — Säuregrad der Milch 67. — Säurezahl 65, 66. — Saflor als Färbemittel 179. — Saflorblume 395. — Safran 393. — Safran als Färbemittel, Nachweis 179, 181. — Safranin, Nachweis dieses Farbstoffes 183. — Saftrotstangen zum Färben von Fischkiemen 179. — Salicylsäure, Nachweis ders. in Bier 265. — Salicylsäure, Nachweis ders. in Fleisch und in Milch 192. — Salleron's Apparat zur Alkoholbestimmung 78. — Salpetersäurebestimmung 36. — Salzsäure, Normal- 291. — Sandelholzpulver, Nachweis 179, 180. — Sarkin 243. — Sauermilchkäse 225. — Sauerteig 252. — Schafmilchkäse 226. — Schaumprobe 326. — Schankbier 5. — Scharlach, Biebricher 184. — Schellfisch 3. — Schleuderhonig 257. — Schmalz 232. — Schmalzöl 232. — Schmelzpunktbestimmung 14. — Schmer 232. — Schmid-Bondzynski's Methode der Fettbestimmung der Milch 206. — Schokolade 370. — Schokolade, Fettbestimmung darin 60. — Schokolade, Nachweis von rotem Sandelholzpulver und rotem Bolus darin 181, 185. — Schokolade, Zuckerbestimmung darin 149. — Schüttelapparat nach Kaehler und Martini 121. — Schulze-Tiemann's Salpetersäurebestimmung 38. — Schwämme, giftige 399. — Schwefelkaliumlösung 292. — Schwefelsäure, Normal- 292. Schwefelsäurebestimmung 35. — Schwefelsäuregemisch 292. — Schweflige Säure, Bestimmung ders. im Wein 190. — Schwefligsaure Salze, Nachweis ders. in Bier 264. — Schweinefett, Nachweis von Baumwollsamenöl darin 234. — Schweinefett, Beurteilung dess. 235. — Schweinefett, Fettbestimmung dess, 233. — Schweinefett, Untersuchung des filtrierten Schmalzes 233. — Schweinefett, Jodzahl dess. 64. — Schweinefett, Nachweis von Pflanzenölen darin 235. — Schweinefett, Nachweis von Sesamöl darin 234. — Schweinefett, Untersuchung dess. 232. — Schweinefett, Wasserbestimmung darin 233. — Schweinefleisch 3. — Schwerspatbestimmung 44. — Scleroderma vulgare 401. — Seibert's Mikroskop 320. — Seifenlösung nach Boutron u. Boudet 285. 292. — Sellerie 4. — Senf 383. — Senf, deutscher 95. — Senf, holländischer 95. — Senf, italienischer 95. — Senf, ostindischer 95. — Senf, weisser 384. — Senföl 94. — Serumalbumin 243. — Sesamöl, Acetylzahl dess. 70. — Sesamöl, Jodzahl dess. 64. — Sesamöl 238. — Sheabutter, Jodzahl dess. 64. — Siedepunktbestimmung 17. — Silbernitratlösung, $^1/_{10}$ Normal- 292. — Sinapis alba 383. — Sinapis juncea 383. — Sirupe 254. — Skatol 244. — Soleil-Ventzke-Scheibler's Polarimeter 131. — Soxhlet-Apparat 56. — Spargel 4. — Speisefette 237. — Speisefette, Beurteilung ders. 242. — Speisefette, die physikalischen und chemischen Konstanten ders. 240. — Speisefette, Untersuchung ders. 239. — Speiseöle 237. — Speiseöle, die physikalischen und chemischen Konstanten ders. 240. — Speisepilze 399. — Spezifisches Gewicht 6. — Stachelpilze 401. — Stärke, Bestimmung ders. 142. — Stärke, Verzuckerung ders. durch Diastase 144. — Stärke, dunkelgebrannte 148. — Stärke, hellgebrannte 148. — Stärkebestimmung in Weizenstärke, Kartoffelstärke, Weizenmehl, Roggenmehl 150. — Stärkebestimmung in Wurstwaren

150. — Stärkemehl 4, 120. — Stärkemehlhaltige Substanzen 75. — Stärkezucker. 254. — Steam lard 232. — Steinnuss als Kaffeesurrogat 360, 363. — Steinpilz 402. — Stickstoffsubstanz 47. — Strychnin, Nachweis dess. in Bier 264. — Süssweine 281.

Tabak 370. — Tabak, Nikotinbestimmung dess. 174, 177. — Tabellen 288. — Tafelbutter 215. — Talg-Untersuchung, zolltechnische 15. — Talkumbestimmung 44. — Tanninlösung 187. — Teerfarbstoffe, zur Färbung mit dens. 179. — Teerfarbstoffe, Nachweis solcher in Fleischwaaren 180. — Teerfarbstoffe, Nachweis in Rotwein 182. — Thee 364. — Thee, Aschenbestimmung darin 45. — Thee, Coffeïnbestimmung darin 168, 177. — Thee, Gerbstoffbestimmung dess. 186. — Theobrominbestimmung im Cacao 172. 177. — Thonerdebestimmung 44. — Timpe's Kraftgries 147. — Tokayerweine 268. — Tresterbranntwein 281. — Trichinen 244. — Trinitrophenol s. Pikrinsäure — Trinkwasser 36, 47, 282. — Trinkwasser, Abdampfrückstand dess. 284. — Trinkwasser, Nachweis von Ammoniak darin 283. — Trinkwasser, Beurteilung dess. 287. — Trinkwasser, Bestimmung des Chlors darin 284. — Trinkwasser, Härtebestimmung dess. 285. — Trinkwasser, Nachweis von Nitriten darin 284. — Trinkwasser, Bestimmung der organischen Substanz darin 286. — Trinkwasser, Bestimmung der Salpetersäure darin 284. — Trinkwasser, Bestimmung der Schwefelsäure darin 284. — Trinkwasser, Nachweis von Schwefelwasserstoff darin 283. — Trinkwasser, Zusammensetzung dess. 283. — Triosen 123. — Tri-Saccharide 123. — Trockenkasten 29. — Tropäolin, Nachweis dess. 182. 184. — Trüffel, falsche 401.

Ungarwein, Zuckerbestimmung darin 148.

Vanille 99, 396. — Vanillinbestimmung 99. — Vergärungsgrad des Bieres 262. — Verhältniszahl 68. — Verseifungszahl 65, 66. — Verseifungszahl der Fette 116. — Victoriagelb als Färbemittel 179. — Viscosimeter nach Engler. 12. — Vollmilchkäse 225.

Waben 256. — Wachszellen 256. — Waldhonig 257. — Wasserbestimmung 28. — Weender'sches Verfahren der Rohfaserbestimmung 145. — Weichkäse 226. — Wein, Alkoholbestimmung darin 91. — Weine, Durchschnittszahl der Analysen verschiedener 270. — Wein, Nachweis von arabischem Gummi und Dextrin darin 149. — Wein, Nachweis von Baryum und Strontium darin 279. — Wein, Beurteilung dess. 279. — Wein, Chlorbestimmung dess. 278. — Wein, Extraktgehalt dess. 73. — Wein, Gerbstoffbestimmung darin 186. — Wein, Phosphorsäurebestimmung dess. 278. — Wein, Polarisation dess. 274. — Wein, Nachweis von Saccharin darin 193. — Wein, Bestimmung der flüchtigen Säuren dess. 105. — Wein, Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren dess. 106. — Wein, Bestimmung der Gesamtsäure dess. 104. — Wein, Nachweis von Salicylsäure darin 277. — Wein, Bestimmung schwefliger Säure darin 190. — Wein, Untersuchung dess. 269. — Wein, Bestimmung der freien Weinsäure dess. 108. — Wein, Bestimmung der Gesamt-Weinsäure 107. — Wein, Bestimmung des Weinsteins dess. 110. — Wein, Zuckerbestimmung dess. 272. — Wein, Zusammensetzung dess. 267. — Weinsäure, Bestimmung ders. 119. — Weinsäure, Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen 114. —

Weinstein, Bestimmung dess. 119. — Weissbier 5, 260. — Weissbier, Extraktgehalt dess. 73. — Weisskraut 4. — Weizen und Roggen, Unterschiede im anatomischen Bau 345. — Weizenbrot 4, 252. — Weizenfrucht, Haare ders. 332. — Weizenkorn, Bau dess. 330. — Weizenmehl 4. — Weizenmehl in Roggenmehl zu erkennen 344. — Weizenmehl, Rohfaserbestimmung ders. 151. — Weizenmehl, Stärkemehlgehalt dess. 150. — Weizenstärke, Stärkemehlgehalt ders. 150. Wenigerdrehung 130. — Wild's Polaristrobometer 131. — Winterbier 5. — Winterbutter 215. — Wollny-Reichert-Meissl'sche Zahl 115, 120. — Wollprobe Arata's zum Nachweis künstlicher Farbstoffe im Rotwein 182. — Wollschweissfett, Jodzahl dess. 64. — Würze 262. — Wurst, Nachweis roter Farbstoffe darin 180. — Wurstwaren 242, 251. — Wurstwaren, Stärkebestimmung darin 150.

Xanthin 243.

Zeiss' Butterrefraktometer 18. — Zeiss' Mikroskop 320. — Zerstörungskolben für organische Körper in der toxikologischen Chemie 153. — Ziegenmilchkäse 226. — Zimmt 5, 389. — Zimmt, chinesischer 95. — Zimmtaldehyd 95. — Zimmtöl 95. — Zimmtpulver 393. — Zink, Nachweis dess. in amerikanischen Ringäpfeln 163. — Zinkjodidstärkelösung 292. — Zinknachweis 167. — Zinn und Arsen in gefärbten Nahrungs- und Genussmitteln nachzuweisen 157. — Zinnbestimmung 167. — Zinn-Bleilegierungen, Analyse solcher 164. — Zinnchlorürlösung 292. — Zuckerarten 120. — Zuckerarten, Gärungsvermögen ders. 129. — Zuckerarten, Polarisation ders. 130. — Zuckerarten, verschiedene neben einander zu bestimmen 138, 141. — Zuckerbestimmung, gewichtsanalytische nach Allihn 126. — Zuckerbestimmung, massanalytische nach Soxhlet 123. — Zuckerarten und Dextrine, Bestimmung ders. 122. — Zuckerhaltige Substanzen 254. — Zwetschen 4. — Zwetschenbranntwein, Blausäurebestimmung darin 178. — Zwetschenbranntwein 282. — Zymase 129.

Druck von August Pries in Leipzig.

